

**SINTESIS DIMETIL ETER MENGGUNAKAN
KATALIS Cu-Zn/ γ -Al₂O₃ DALAM REAKTOR *FIXED BED***

SKRIPSI

SITI FAUZIYAH RAHMAN

0606076822



**UNIVERSITAS INDONESIA
FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA**

**DEPOK
DESEMBER 2009**

**SINTESIS DIMETIL ETER MENGGUNAKAN
KATALIS Cu-Zn/ γ -Al₂O₃ DALAM REAKTOR *FIXED BED***

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik

SITI FAUZIYAH RAHMAN

0606076822



**UNIVERSITAS INDONESIA
FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA**

**DEPOK
DESEMBER 2009**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

**Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri,
dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk
telah saya nyatakan dengan benar.**

Nama : Siti Fauziah Rahman

NPM : 0606076822

Tanda Tangan :

Tanggal : 17 Desember 2009

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :
Nama : Siti Fauziyah Rahman
NPM : 0606076822
Program Studi : Teknik Kimia
Judul Skripsi : Sintesis Dimetil Eter dengan Katalis Cu-Zn/ γ - Al_2O_3 dalam Reaktor *Fixed Bed*

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik pada Program Studi Teknik Kimia Fakultas Teknik, Universitas Indonesia

DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Dr. Ir. Slamet MT. ()
Pembimbing : Dr. Heri Hermansyah, ST, MT. ()
Penguji : Ir. Rita Arbianti MSi ()
Penguji : Tania Surya Utami ST, MT ()
Penguji : Prof. Dr. Ir. Anondho Wijanarko MEng ()

Ditetapkan di : Depok
Tanggal : 17 Desember 2009

KATA PENGANTAR

Alhamdulillah serta puji dan syukur tak hentinya penulis panjatkan kepada Allah SWT serta shalawat dan salam kepada Nabi besar Muhammad SAW atas segala rahmat dan Hidayah-Mu sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi ini dengan sebaik-baiknya. Penulisan skripsi ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk mencapai gelar Sarjana Teknik Jurusan Teknik Kimia pada Fakultas Teknik Universitas Indonesia. Saya menyadari bahwa, tanpa bantuan dan bimbingan dari berbagai pihak, dari masa perkuliahan sampai pada penyusunan skripsi ini, sngatlah sulit bagi saya untuk menyelesaikan skripsi ini. Oleh karena itu, saya mengucapkan terima kasih kepada :

1. Bapak Dr. Ir. Slamet, MT dan Dr. Heri Hermansyah S.T. MEng, selaku pembimbing yang telah menyediakan waktu, tenaga, dan pikiran untuk mengarahkan saya dalam penyusunan skripsi ini.
2. Bapak Prof. Dr. Ir. Widodo W.Purwanto, DEA selaku Ketua Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia.
3. Bapak Dr. Ir. Slamet, M.T. selaku Pembimbing Akademik penulis.
4. Orang tua dan keluarga saya yang telah memberikan bantuan dukungan material dan moral.
5. Rekan-rekan mahasiswa Teknik Kimia 2006 atas semua kerjasamanya.
6. Serta berbagai pihak yang tidak dapat disebutkan satu persatu untuk segala kontribusinya.

Penulis berharap makalah ini dapat berguna suatu saat kelak bagi setiap orang yang membacanya. Kritik dan saran yang membangun sangat diharapkan untuk perbaikan makalah ini agar dapat memberikan manfaat yang lebih baik lagi.

Depok, Desember 2009

Penulis

**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS
AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Siti Fauziyah Rahman
NPM : 0606076822
Program Studi : Teknik Kimia
Departemen : Teknik Kimia
Fakultas : Teknik
Jenis Karya : Skripsi

Demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty-Free Right*)** atas karya ilmiah saya yang berjudul:

Sintesis Dimetil Eter dengan Katalis Cu-Zn/ γ -Al₂O₃ dalam reaktor *fixed bed*

Beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan memublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok

Pada tanggal : 17 Desember 2009

Yang menyatakan

(Siti Fauziyah Rahman)

ABSTRAK

Nama : Siti Fauziyah Rahman
Program Studi : Teknik Kimia
Judul : Sintesis Dimetil Eter Menggunakan Katalis Cu-Zn/ γ -Al₂O₃ dalam Reaktor *Fixed Bed*

Dimetil eter (DME) diproduksi secara langsung dari sintesis gas dalam reaktor *fixed bed*. Dalam penelitian ini, katalis Cu-Zn/ γ -Al₂O₃ digunakan sebagai katalis bifungsi sintesis langsung dimetil eter dengan variasi pH dan komposisi serta dilakukan perbandingan antara metode kopresipitasi sedimentasi dengan sol-gel impregnasi. Katalis ini dikarakterisasi luas permukaan, XRF, dan XRD. Katalis ini direaksikan pada kondisi operasi tekanan 20 bar dan temperatur 220°C. Hasil uji aktivitas katalis terbaik menunjukkan konversi CO sebesar 70%, selektivitas dimetil eter sebesar 80%, dan yield dimetil eter sebesar 54%, yaitu pada katalis dengan metode sol-gel impregnasi.

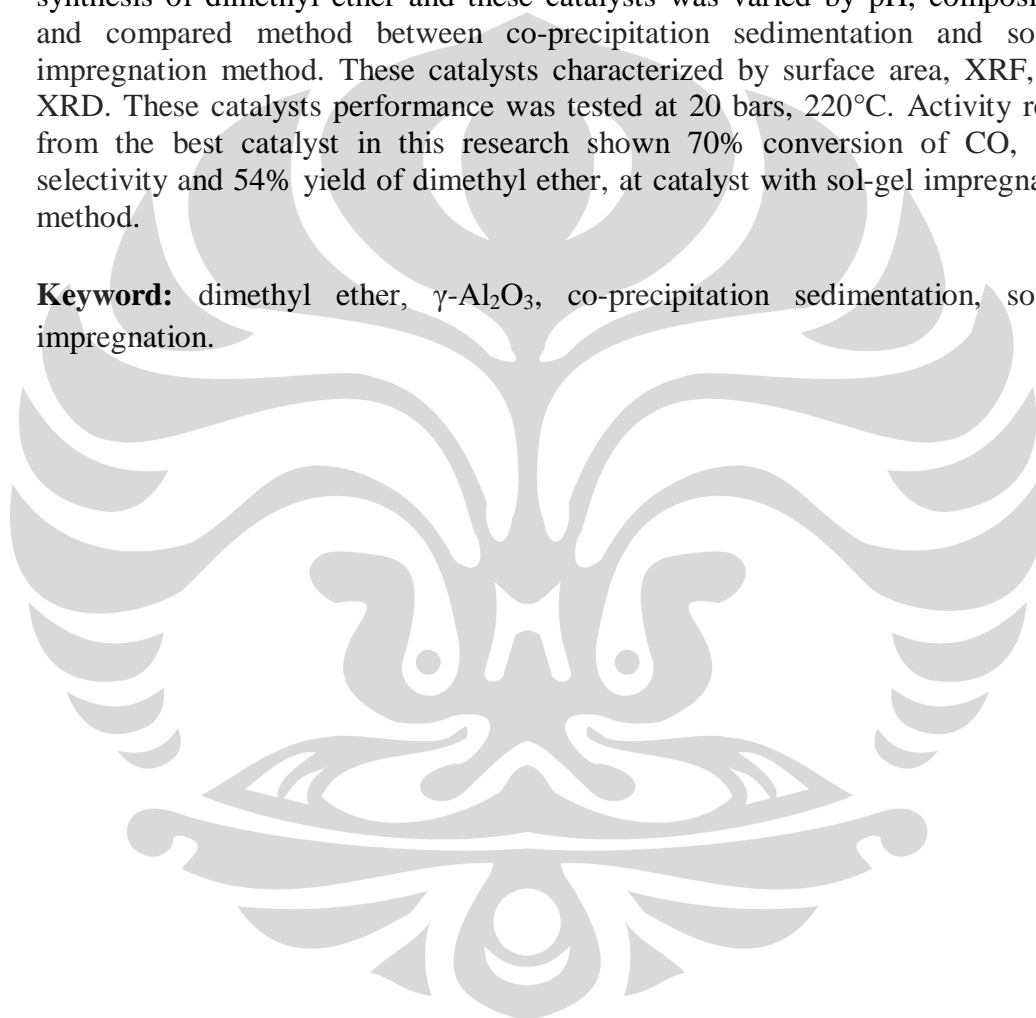
Kata Kunci: dimetil eter, γ -Al₂O₃, kopresipitasi-sedimentasi, sol gel-impregnasi.

ABSTRACT

Name : Siti Fauziyah Rahman
Study Program: Teknik Kimia
Title : Synthesis of Dimethyl Ether using Cu-Zn/ γ -Al₂O₃ Catalyst in Fixed Bed Reactor

Dimethyl Ether (DME) was directly synthesized from synthesis gas (syngas) in fixed bed reactor. In this research, Cu-Zn/ γ -Al₂O₃ used as bifunctional catalyst for synthesis of dimethyl ether and these catalysts was varied by pH, composition, and compared method between co-precipitation sedimentation and sol-gel impregnation method. These catalysts characterized by surface area, XRF, and XRD. These catalysts performance was tested at 20 bars, 220°C. Activity result from the best catalyst in this research shown 70% conversion of CO, 80% selectivity and 54% yield of dimethyl ether, at catalyst with sol-gel impregnation method.

Keyword: dimethyl ether, γ -Al₂O₃, co-precipitation sedimentation, sol-gel impregnation.



DAFTAR ISI

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	III
HALAMAN PENGESAHAN	IV
KATA PENGANTAR.....	V
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS	
AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS	VI
ABSTRAK	VII
ABSTRACT	VIII
DAFTAR ISI.....	IX
DAFTAR GAMBAR.....	XI
DAFTAR TABEL	XII
BAB 1	1
PENDAHULUAN	1
1.1 LATAR BELAKANG	1
1.2 RUMUSAN MASALAH.....	2
1.3 TUJUAN PENELITIAN.....	2
1.4 BATASAN MASALAH.....	2
1.5 SISTEMATIKA PENULISAN	3
BAB 2	4
TINJAUAN PUSTAKA.....	4
2.1 DIMETIL ETER (DME)	4
2.2 REAKSI SINTESIS DME	5
2.3 KATALIS BIFUNGSI	6
2.4 KOMPONEN KATALIS.....	7
2.5 KATALIS DIMETIL ETER.....	8
2.5.1 Katalis Cu/HZSM	10
2.5.2 Katalis Cu-ZnO/HZSM-5.....	11
2.5.3 Katalis Cu-ZnO-ZrO ₂ /HZSM-5.....	12
2.5.4 Katalis Cu-ZnO-Al ₂ O ₃ /HZSM-5	13
2.5.5 Katalis Cu-ZnO-MgO/HZSM-5	16
2.5.6 Katalis Cu-ZnO/ γ -Al ₂ O ₃	17
2.5.7 Katalis Cu-ZnO-Al ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	18
2.5.8 Katalis Cu-ZnO-Al ₂ O ₃ /SAPO	20
2.5.9 Katalis Cu-ZnO-Cr ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	20
2.5.10 Katalis CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ -MgO/ γ - Al ₂ O ₃	21
2.5.11 Katalis CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ / γ - Al ₂ O ₃	21
2.6 PREPARASI KATALIS	22
2.6.1. Metode Preparasi Katalis	22
2.6.2. Langkah-langkah dalam Preparasi Katalis.....	24
2.7 KINERJA KATALIS	27

2.7.1	Konversi.....	27
2.7.2	Selektivitas	27
2.7.3	Yield	27
BAB 3	29
METODE PENELITIAN	29
3.1	DIAGRAM ALIR PENELITIAN	29
3.2	LOKASI PENELITIAN	30
3.3	PERALATAN DAN BAHAN PENELITIAN	30
3.4	PROSEDUR PENELITIAN.....	32
3.4.1	Preparasi Katalis	32
3.4.2	Karakterisasi Katalis	33
3.4.3	Uji Aktivitas Katalis.....	34
3.4.4	Perhitungan Kinerja Katalis	35
3.5	PENENTUAN VARIABEL OPERASI.....	37
BAB 4	38
PEMBAHASAN	38
4.1.	PREPARASI KATALIS.....	38
4.1.1.	Preparasi Katalis dengan Metode Ko-Presipitasi Sedimentasi	38
4.1.2.	Preparasi Katalis dengan Metode Sol-Gel Impregnasi.....	40
4.2.	KARAKTERISASI KATALIS.....	41
4.2.1.	Analisis XRF (X-Ray Florescence).....	41
4.2.1.	Analisis XRD (X-Ray Diffraction)	45
4.2.1.	Analisis BET (Brunauer-Emmet-Teller)	47
4.3.	UJI AKTIVITAS KATALIS	48
4.3.1.	Katalis Ko-presipitasi Sedimentasi dengan Variasi Komposisi	50
4.3.2.	Katalis Ko-presipitasi Sedimentasi dengan variasi pH.....	53
4.3.1.	Perbandingan Metode Preparasi Katalis	56
BAB 5	60
PENUTUP	60
5.1.	KESIMPULAN.....	60
5.2.	SARAN.....	60
DAFTAR PUSTAKA	61

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2. 1 Metastabil, keadaan lewat jenuh	25
Gambar 3. 1 Diagram Alir Penelitian.....	29
Gambar 3. 2 Preparasi Katalis.....	30
Gambar 4. 1 Perbandingan persentase yang terendapkan terhadap pH.....	43
Gambar 4. 2 Hasil XRD Cu-Zn- γ -Al ₂ O ₃ dengan metode ko-presipitasi sedimentasi	45
Gambar 4. 3 Hasil XRD Cu-Zn- γ -Al ₂ O ₃ dengan metode sol-gel impregnasi.....	46
Gambar 4. 4 Mekanisme sintesis dimetil eter pada katalis Cu-Zn/ γ -Al ₂ O ₃	49
Gambar 4. 5 Konversi gas karbon monoksida pada variasi komposisi katalis	50
Gambar 4. 6 Konversi CO pada variasi kandungan Zn	51
Gambar 4. 7 Seletivitas dimetil ether pada variasi komposisi katalis	52
Gambar 4. 8 Yield dimetil eter pada variasi komposisi katalis.....	53
Gambar 4. 9 Konversi gas karbon monoksida pada variasi pH	54
Gambar 4. 10 Konversi CO terhadap perubahan pH pengendapan.....	54
Gambar 4. 11 Seletivitas dimetil ether pada variasi pH	55
Gambar 4. 12 Yield dimetil ether pada variasi pH.....	55
Gambar 4. 13 Konversi gas karbon monoksida pada variasi metode.....	57
Gambar 4. 14 Seletivitas dimetil ether pada variasi metode.....	58
Gambar 4. 15 Yield dimetil ether pada variasi metode	58

DAFTAR TABEL

Tabel 2. 1 Sifat fisika dimetil eter dan bahan bakar lain	4
Tabel 2. 2 Katalis Bifungsi Sintesis Dimetil Eter secara Langsung.....	9
Tabel 2. 3 Aktivitas katalis berbasis Cu/HZSM-5.....	11
Tabel 2. 4 Pengaruh penambahan ZrO ₂ pada katalis bifungsi.....	12
Tabel 2. 5 Aktivitas katalis berbasis Cu-Zn-Al ₂ O ₃ /Na-ZSM-5	14
Tabel 2. 6 Produksi DME pada katalis dengan keasaman berbeda.....	15
Tabel 2. 7 Efek penambahan MgO pada katalis bifungsi	16
Tabel 2. 8 Aktivitas dan selektivitas katalis Cu-ZnO-ZrO ₂ /HZSM-5	17
Tabel 4. 1 Berat katalis yang dihasilkan.....	40
Tabel 4. 2 Hasil XRF metode ko-presipitasi sedimentasi dengan variasi komposisi.....	41
Tabel 4. 3 Hasil XRF metode ko-presipitasi sedimentasi dengan variasi pH.....	43
Tabel 4. 4 Hasil XRF katalis dengan metode sol-gel impregnasi.....	44
Tabel 4. 5 Data hasil XRD metode ko-presipitasi sedimentasi.....	45
Tabel 4. 6 Data hasil XRD metode sol-gel impregnasi.....	46
Tabel 4. 7 Ukuran kristal dari partikel katalis.....	47
Tabel 4. 8 Hasil BET dari katalis dengan pH 7 dan pH 8.....	47

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Konsumsi energi global secara perlahan akan bertambah seiring dengan pertumbuhan industri. Untuk alasan ini, dibutuhkan alternatif energi yang menghasilkan efisiensi yang tinggi dan energi berkelanjutan yang berbasis lingkungan (Ji-Hyun Kim *et al.*, 2003).

Salah satu bahan bakar alternatif yang bersih adalah dimetil eter (DME). DME dapat digunakan sebagai bahan bakar yang bebas dari sulfur untuk mesin disel tanpa pembentukan partikulat dan rendah emisi NO_x jika dibandingkan dengan minyak dan gas. DME juga memiliki sifat yang sama dengan propana dan butana, senyawa pembentuk LPG, sehingga DME dapat didistribusikan dan disimpan menggunakan teknologi penanganan LPG dan DME dapat digunakan sebagai pengganti LPG. DME juga dapat digunakan sebagai *aerosol propellant* untuk menggantikan *chloroflouro carbon*, yang diketahui dapat merusak lapisan ozon di atmosfer. DME juga merupakan bahan kimia intermediet yang penting dalam produksi bahan kimia seperti etilen, dimetil sulfat, dan metal asetat (G. R. Moradi *et al.*, 2006).

Terdapat dua proses untuk sintesis dimetil eter dari gas sintesis, yaitu proses dua langkah yang memproduksi metanol dari gas sintesis dengan menggunakan katalis berbasis Cu, diikuti dengan proses dehidrasi metanol dengan menggunakan katalis padatan asam dan proses yang lain adalah sintesis langsung dimetil eter dari gas sintesis menggunakan katalis bifungsi yang mengandung katalis sintesis metanol dan katalis dehidrasi metanol (Kye Sang Yoo *et al.*, 2007).

Terdapat dua macam katalis untuk proses sintesis langsung dimetil eter. Tipe pertama, disebut sistem katalis hibrida, yang mengandung campuran fisika dari katalis sintesis metanol dan katalis dehidrasi metanol. Katalis sintesis metanol secara umum katalis komersial Cu/Zn/Al₂O₃ (atau Cr₂O₃), dan katalis dehidrasi metanol yang secara umum dipilih dari material padatan asam, yang meliputi γ -alumina, silika-alumina, dan zeolit. Sedangkan tipe katalis yang kedua untuk sintesis langsung dimetil eter adalah katalis yang memiliki dua fungsi, dibentuk

menjadi satu katalis. Katalis ini didapatkan dengan mengendapkan katalis sintesis metanol dan katalis dehidrasi metanol secara bersamaan untuk membentuk satu katalis, atau dengan impregnasi komponen katalis sintesis metanol ke dalam material padatan asam (Sung-Hwan Ahn *et al.*, 2007).

Laju reaksi dari sintesis langsung dimetil eter tidak tergantung pada keasaman dari katalis padatan asam, tetapi pada jumlah katalis sintesis metanol pada katalis bifungsi. Walaupun laju dehidrasi metanol tergantung kepada keasaman katalis padatan asam. Jadi, laju reaksi sintesis langsung dimetil eter pada katalis bifungsi, tergantung kepada katalis sintesis metanol. Laju sintesis metanol memiliki hubungan linear dengan luas permukaan logam tembaga yang dihasilkan dari katalis bifungsi (Akula Venugopal *et al.* 2008).

1.2 Rumusan Masalah

Perumusan masalah dalam katalis sintesis langsung dimetil eter dari gas sintesis adalah bagaimana memperoleh komposisi, pH dan metode katalis yang tepat sehingga reaksi sintesis dan dehidrasi metanol terkatalisis secara sinergis. Katalis yang dihasilkan akan diperoleh dengan cara variasi komposisi dan pH pada metode kopresipitasi sedimentasi dan membandingkannya dengan metode sol gel-impregnasi.

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian ini adalah mendapatkan katalis dengan komposisi dan pH yang optimal serta metode yang tepat sehingga memiliki kinerja yang optimum dalam memproduksi dimetil eter.

1.4 Batasan Masalah

1. Logam yang digunakan untuk sintesis metanol adalah logam tembaga dan zink dengan prekursor nitrat.
2. Katalis padatan asam yang digunakan adalah katalis gamma-alumina.
3. Metode preparasi yang digunakan adalah metode kopresipitasi-sedimentasi dan sol gel-impregnasi.

4. Variasi yang akan dilakukan dalam penelitian ini adalah variasi komposisi dan variasi pH pada metode kopresipitasi-sedimentasi dan sol gel-impregnasi.
5. Karakterisasi yang digunakan adalah karakterisasi BET, XRF, XRD, dan uji dispersi inti aktif.
6. Uji aktifitas katalis digunakan pada kondisi operasi 220°C dan tekanan 20 bar.

1.5 Sistematika Penulisan

Makalah skripsi ini terdiri dari lima bab yaitu:

BAB I PENDAHULUAN

Meliputi latar belakang penelitian, perumusan masalah, tujuan penelitian, batasan masalah penelitian dan sistematika penulisan makalah.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

Bab ini menjelaskan secara umum tentang dimetil eter, reaksi sintesis dimetil eter, katalis bifungsi, komponen katalis, katalis dimetil eter, preparasi katalis, dan kinerja katalis.

BAB III METODE PENELITIAN

Pada bab ini dibahas tentang peralatan dan bahan yang digunakan serta prosedur penelitian.

BAB IV PEMBAHASAN

Pada bab ini dibahas tentang analisis hasil preparasi katalis, karakterisasi katalis, dan uji aktifitas katalis dimetil eter.

BAB V PENUTUP

Bab ini berisi kesimpulan dan saran.

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Dimetil Eter (DME)

Dimetil eter adalah golongan eter yang paling sederhana yang memiliki rumus kimia CH_3OCH_3 . Dimetil eter adalah gas yang tidak berwarna pada kondisi lingkungan. Dimetil eter mudah dicairkan pada tekanan rendah karena tekanan uapnya sekitar 0.6 MPa pada 25°C . Sifat fisika dari dimetil eter serupa dengan propana dan butana yang merupakan unsur pembentuk Liquefied Petroleum Gas (Takashi Ogawa *et al.*, 2003). Tabel 2.1 menunjukkan sifat fisik dan karakteristik pembakaran dari DME dibanding dengan bahan bakar yang lain.

Tabel 2.1 Sifat fisika dimetil eter dan bahan bakar lain (Takashi Ogawa *et al.*, 2003)

	Rumus kimia	Titik didih (K)	Densitas cairan (g/cm³)	Specific gravity (vs air)	Kalor penguapan (kJ/kg)	Tekanan uap (atm)^a
DME	CH_3OCH_3	247.9	0.67	1.59	467	6.1
Propana	C_3H_8	231	0.49	1.52	426	9.3
Methana	CH_4	111.5	--	0.55	510	--
Metanol	CH_3OH	337.6	0.79	--	1097	--
Diesel	--	180-370	0.84	--	--	--

	Suhu pembakaran (K)	Batas eksplosi	Cetane number^b	Nilai kalor netto (10⁶ J/Nm³)	Nilai kalor netto (10⁶ J/kg)
DME	623	3.4-17	55-60	59.44	28.90
Propana	777	2.1-9.4	(5) ^b	91.25	46.46
Methana	905	5-15	0	36	50.23
Metanol	742	5.5-36	5	--	21.10
Diesel	--	0.6-6.5	40-55	--	41.86

a: pada suhu 293 K; b: nilai perkiraan

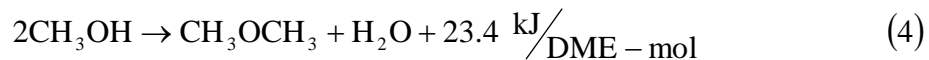
Dimetil eter hasil sintesis tidak mengandung sulfur maupun nitrogen. Penelitian mengenai keberadaan kandungan racun dalam dimetil eter telah membuktikan bahwa kandungan racun didalamnya sangat rendah, serupa dengan gas LP tetapi jauh lebih rendah dibandingkan metanol. Dimetil eter juga tidak merusak logam lain. Dimetil eter tidak merusak lapisan ozon karena telah diuraikan pada lapisan troposfer bumi (Takashi Ogawa *et al.*, 2003).

Cetane number dimetil eter sangat tinggi sehingga dapat digunakan sebagai pengganti diesel. Selain itu, gas sisa pembakaran dimetil eter lebih bersih dibandingkan dengan diesel sehingga lebih ramah lingkungan (Takashi Ogawa *et al.*, 2003).

2.2 Reaksi Sintesis DME

Produksi dimetil eter yang umum digunakan melibatkan reaksi dehidrasi metanol (persamaan 4), akan tetapi dalam beberapa tahun terakhir ini dilakukan pengembangan teknologi sintesis dimetil eter secara langsung dari gas sintesis (hidrogen dan karbon monoksida). Keuntungan proses sintesis dimetil eter secara langsung adalah memiliki konversi yang tinggi dari sisi termodinamika dan memiliki biaya operasi yang lebih rendah jika dilihat dari sisi ekonomi (Akula Venugopal *et al.*, 2008).

Sintesis langsung dari dimetil eter membutuhkan temperatur sekitar 210-290°C dan tekanan sekitar 3-10 MPa; katalis campuran digunakan untuk mendapatkan sintesis dan dehidrasi metanol. Di bawah ini adalah reaksi kimia dan panas reaksi untuk sintesis dimetil eter.



Reaksi sintesis dimetil eter dari gas sintesis pada persamaan (1) memiliki 3 tahapan : reaksi sintesis metanol pada persamaan (3), reaksi dehidrasi pada persamaan (4) dan reaksi pergeseran pada persamaan (5). Jika laju reaksi

pergeseran lambat, kombinasi dari reaksi (3) dan (4) menghasilkan reaksi pada persamaan (2). Secara keseluruhan reaksi merupakan reaksi eksotermis, dan kenaikan temperatur reaksi pada intinya disebabkan pada proses pembentukan metanol (JFE Holding, Inc., 2007).

Terdapat dua macam katalis untuk proses sintesis langsung dimetil eter. Tipe pertama, disebut sistem katalis hibrida, yang mengandung campuran fisika dari katalis sintesis metanol dan katalis dehidrasi metanol. Katalis sintesis metanol secara umum katalis komersial $\text{Cu/Zn/Al}_2\text{O}_3$ (atau Cr_2O_3), dan katalis dehidrasi metanol yang secara umum dipilih dari material padatan asam, yang meliputi γ -alumina, silika-alumina, dan zeolit. Sedangkan tipe katalis yang kedua untuk sintesis langsung dimetil eter adalah katalis yang memiliki dua fungsi, dibentuk menjadi satu katalis. Katalis ini didapatkan dengan mengendapkan katalis sintesis metanol dan katalis dehidrasi metanol secara bersamaan untuk membentuk satu katalis, atau dengan impregnasi komponen katalis sintesis metanol ke dalam material padatan asam (Sung-Hwan Ahn *et al.*, 2007).

2.3 Katalis Bifungsi

Katalis adalah suatu zat yang dapat menaikkan kecepatan reaksi kimia mendekati kesetimbangan dan biasanya zat ini ikut dalam reaksi, walaupun tidak secara permanen. Secara umum kemampuan katalis untuk mengadakan interaksi dengan paling sedikit satu molekul reaktan untuk menghasilkan senyawa antara yang sifatnya lebih aktif (*intermediet*) menyebabkan katalis mempunyai kemampuan untuk mempercepat laju reaksi kimia yang secara termodinamika dapat berlangsung (Le Furge, et al., 1983).

Interaksi antara katalis dengan molekul dapat berupa:

1. Membuka alur reaksi dengan energi pengaktifa (E_a) yang lebih rendah.
2. Meningkatkan laju tumbukan dengan cara melokalisasi konsentrasi reaktan.
3. Meningkatkan ketepatan orientasi tumbukan.

Senyawa antara yang dihasilkan bersifat sangat aktif, sehingga secara cepat dapat mengalami perubahan mengikuti tahap-tahap reaksi yang berlangsung

sampai menjadi produk dan meninggalkan katalis kembali pada bentuk semulanya.

Katalis yang baik dapat diukur melalui tiga sifat, yaitu aktivitas, selektifitas, dan umur katalis. Aktivitas katalis adalah kemampuan katalis untuk mengubah reaktan menjadi produk. Selektifitas adalah kemampuan katalis untuk memberikan produk yang diinginkan, dari produk yang dihasilkan. Sedangkan umur katalis adalah waktu yang diperlukan oleh katalis agar tetap memiliki tingkat yang baik dalam aktivitas dan/atau selektifitas (Martyn V. Twigg, 1989).

Dalam penelitian ini, katalis yang digunakan adalah katalis bifungsi yang tersusun dari katalis sintesis metanol dan katalis dehidrasi metanol. Katalis bifungsi merupakan suatu katalis yang memiliki dua fungsi. Katalis bifungsi terdiri atas katalis logam dan katalis padatan asam. Pada proses sintesis langsung dimetil eter ini, katalis logam digunakan untuk mensintesis metanol dari gas sintesis. Katalis logam tersebut tersusun atas komponen-komponen yang dapat menunjang sifat dan fungsi katalis yang diinginkan.

2.4 Komponen Katalis

Walaupun beberapa katalis terdiri dari satu macam zat kimia, namun kebanyakan katalis terdiri dari tiga macam katalis, yaitu (James T. Richardson, 1989):

1. **Komponen Aktif**

Komponen aktif merupakan komponen katalis yang mempunyai tugas utama yaitu mempercepat dan mengarahkan reaksi, sehingga komponen ini harus aktif mengkonversikan reaktan selektif terhadap pembentukan produk yang diinginkan (James T. Richardson, 1989).

2. **Komponen Penyangga**

Fungsi yang terpenting dalam komponen penyangga adalah menjaga luas permukaan dari komponen aktif katalis. Fungsi lain dari penyangga adalah menghasilkan kekuatan mekanik dan stabilitas panas dari suatu bahan katalis yang rapuh. Penyangga yang digunakan biasanya adalah zat kimia yang memiliki luas permukaan yang besar. Penyangga yang biasa digunakan adalah γ -Al₂O₃, SiO₂, karbon aktif, *clay*, dan SiO₂- Al₂O₃.

Muatan dari penyangga memegang peranan penting dalam menjaga dispersi dari komponen aktif (James T. Richardson, 1989). Dalam penelitian ini, penyangga yang digunakan adalah $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yang sekaligus berfungsi sebagai katalis dehidrasi metanol.

3. Komponen Promoter

Promoter adalah bahan yang apabila ditambahkan, walaupun dalam jumlah yang sedikit, menghasilkan aktivitas yang diinginkan, selektifitas, atau efek stabilitas. Dalam penelitian ini, akan digunakan tembaga sebagai komponen aktif sehingga akan digunakan ZnO sebagai komponen promotor yang berfungsi untuk menurunkan sintering Cu.

2.5 Katalis Dimetil Eter

Tabel 2.2 di bawah ini merupakan katalis yang digunakan untuk sintesis langsung dimetil eter. Katalis-katalis yang digunakan berdasarkan hasil penelitian yang didapatkan dari jurnal-jurnal internasional.

Tabel 2. 2 Katalis Bifungsi Sintesis Dimetil Eter secara Langsung

Katalis Bifungsi Dimetil Eter	Variasi yang telah dilakukan
Cu/HZSM-5	Melakukan variasi promotor (Jia <i>et al.</i> , 2002)
Cu-ZnO/HZSM-5	Melakukan variasi promotor (Ge <i>et al.</i> , 1998, Jia <i>et al.</i> , 2002), prekursor (Kim <i>et al.</i> , 2006), komponen katalis dehidrasi metanol (Ju <i>et al.</i> , 2004), (Wang, 2009)
Cu-ZnO-ZrO ₂ /HZSM-5	Melakukan variasi promotor (Ge <i>et al.</i> , 1998, Jia <i>et al.</i> , 2002), kandungan ZrO ₂ dalam katalis (Sun <i>et al.</i> , 2002)
Cu-ZnO-Al ₂ O ₃ /HZSM-5	Melakukan konsentrasi silika sol dalam katalis (Teng <i>et al.</i> , 2008), kekuatan asam dalam katalis dehidrasi metanol (Kim <i>et al.</i> , 2003), komposisi katalis sintesis metanol dan dehidrasi metanol (Wang <i>et al.</i> , 2006), modifikasi HZSM-5 dengan MgO (Mao <i>et al.</i> , 2005).
Cu-ZnO-MgO/HZSM-5	Melakukan variasi promotor (Ge <i>et al.</i> , 1998).
Cu-ZnO/ γ -Al ₂ O ₃	Melakukan variasi prekursor (Kim <i>et al.</i> , 2006), metode preparasi katalis (G. R. Moradi <i>et al.</i> , 2006), katalis dehidrasi metanol (Ju <i>et al.</i> , 2006).
Cu-ZnO-Al ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	Melakukan variasi penambahan sulfat pada katalis dehidrasi metanol (Mao <i>et al.</i> , 2006), konsentrasi persen volume, efek dari zat pengendap, rasio komponen Cu-ZnO-Al ₂ O ₃ dan γ -Al ₂ O ₃ , serta suhu kalsinasi (A. Hadipour <i>et al.</i> , 2007), dan <i>modifier</i> pada katalis ini (Venugopal, 2009)
Cu-ZnO-Cr ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	Melakukan variasi terhadap komposisi dari Cr ₂ O ₃ (Venugopal <i>et al.</i> , 2007), diberi perlakuan panas (Venugopal, 2009)
Cu-ZnO-Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ / γ -Al ₂ O ₃	Variasi cara pengendapan dan komposisi dari katalis dehidrasi metanol (Lee <i>et al.</i> , 2006)
Cu-ZnO-Al ₂ O ₃ /SAPO	Variasi bermacam-macam katalis SAPO (Yoo <i>et al.</i> , 2007).

2.5.1 Katalis Cu/HZSM

Katalis Cu/HZSM-5 dibuat untuk dibandingkan aktivitas dan luas permukaan aktifnya dalam sintesis langsung dimetil eter dengan katalis Cu-ZnO/HZSM-5 dan Cu-ZnO-ZrO₂/HZSM-5. Katalis Cu/HZSM-5 tidak aktif untuk sintesis dimetil eter dan aktivitas katalisnya bertambah dengan besar dengan penambahan komponen ZnO. Namun dengan penambahan komponen kedua, ZrO₂, semakin menambah aktivitasnya. Rasio energi aktivasi, E_a , pada Cu/HZSM-5, Cu-ZnO/HZSM-5, dan Cu-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 diperkirakan sekitar 17:4.5:1 dengan mengasumsikan reaksi sebagai reaksi orde satu. Hal ini mengindikasikan bahwa efek penambahan ZnO dan ZrO₂, terutama ZnO, sangat besar untuk sintesis dimetil eter. Penambahan ZnO dan ZrO₂ menurunkan energi aktivasi. Selain itu, rasio luas permukaan tembaga dari ketiga jenis katalis itu adalah 1:2:3, sehingga dapat disimpulkan bahwa aktivitas berhubungan dengan luas permukaan aktif Cu. Namun kenaikan luas permukaan tembaga bukanlah satu-satunya alasan, alasan lain seperti pusat aktif atau keadaan valensi tembaga dengan penambahan zat aditif, merupakan peranan yang dapat bermain dalam hal ini (Jia, 2002).

Pada ketiga jenis katalis ini dilakukan uji aktivitas dengan memvariasikan temperature reaksinya yaitu 210, 220, 230, dan 240°C. jika ditinjau dari konversi CO yang terjadi, maka katalis Cu/HZSM-5 memiliki konversi yang lebih tinggi dengan semakin tingginya suhu operasi. Konversi CO yang terjadi hingga mencapai 91,35. Berikut ini adalah tabel yang menunjukkan aktivitas ketiga jenis katalis pada berbagai variasi temperatur (Jia, 2002).

Tabel 2. 3 Aktivitas katalis berbasis Cu/HZSM-5

Katalis	220°C	240°C					
	Konversi	Konversi	Selektivitas Produk				
	CO (%)	CO (%)	CH ₃ OH	DME	C ₂	CO ₂	CH ₄
Cu/HZSM-5	1,56	5,61	16,73	54,11	0,0	27,16	0,11
Cu-ZnO/HZSM-5	56,31	82,50	6,17	60,56	1,23	32,04	0.01
Cu-ZnO-ZrO ₂ /HZSM-5	84,90	91,35	2,65	75,99	0,55	20,81	0.01

2.5.2 Katalis Cu-ZnO/HZSM-5

Katalis Cu-ZnO/HZSM-5 memiliki aktivitas yang sangat baik dalam sintesis dimetil eter namun memiliki stabilitas yang kurang baik dibanding dengan Cu-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 (Ge, 1998). Dalam jurnal lain, katalis Cu-ZnO/HZSM-5 divariasikan jenis prekursoranya, yaitu menggunakan prekursor nitrat dan asetat. Prekursor yang memiliki aktivitas terbaik adalah prekursor asetat. Hal ini dikarenakan prekursor yang berbasis asetat memiliki ukuran kristal yang lebih rendah dibandingkan dengan prekursor nitrat yang memiliki ukuran kristal yang lebih tinggi. Selain itu, prekursor asetat memiliki sisi aktif yang lebih tinggi dikarenakan material aktif dari asetat dapat didispersikan lebih mudah dibandingkan dengan nitrat (Kim, 2006).

Katalis dengan berbeda precursor ini kemudian diujikan aktivitasnya pada berbagai temperature dan tekanan kondisi operasi. Pada variasi temperatur, yang dimulai dari temperatur 270, 275, hingga 290°C dengan tekanan yang tetap yaitu 50 atm, terlihat bahwa katalis dengan precursor asetat memiliki konversi CO yang lebih besar dibandingkan katalis dengan precursor nitrat. Konversi yang dihasilkan yaitu mencapai 71% sedangkan pada katalis precursor nitrat, konversinya hanya mencapai 55%. Pada uji selanjutnya yang menggunakan variasi tekanan, yaitu 30-70 atm, dengan temperatur operasi yang tetap yaitu 280°C, dapat dilihat bahwa konversi CO yang dihasilkan hampir sama yaitu 66% untuk precursor nitrat dan 70% untuk precursor asetat. Akan tetapi pada katalis dengan precursor

nitrat, terdapat kenaikan konversi CO yang signifikan dari tekanan 40-50 atm dimana perubahan konversinya hingga mencapai 20% (Kim, 2006).

2.5.3 Katalis Cu-ZnO-ZrO₂/HZSM-5

Katalis Cu-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 memiliki aktivitas dan stabilitas yang sangat baik dalam sintesis dimetil eter (Ge, 1998). Dengan dilakukannya variasi kandungan ZrO₂ dalam katalis, ukuran kristalinitas dari CuO dan ZnO semakin menurun seiring dengan kenaikan kandungan ZrO₂ dalam katalis. Penambahan ZrO₂ memiliki efek promotor yang kuat pada konversi CO dan yield DME. Yield DME optimal ditemukan pada kandungan ZrO₂ sebesar 8% berat. Katalis dengan kandungan ZrO₂ menunjukkan konsentrasi Cu dan rasio Cu/Zn yang lebih tinggi di permukaan dibandingkan dengan tanpa kandungan ZrO₂ (Sun, 2003).

Katalis-katalis bifungsi tersebut beroperasi pada kondisi operasi dengan tekanan 3 MPa dan temperatur 250°C. Adapun hasil dari uji aktivitas seiring dengan penambahan persen berat ZrO₂ ditunjukkan pada tabel di bawah ini. Hasil uji aktivitas ini merupakan hasil setelah 100 jam berlangsung sintesis DME.

Tabel 2. 4 Pengaruh penambahan ZrO₂ pada katalis bifungsi

Katalis	Konversi CO (% mol)	Selektivitas DME (% mol)	Yield DME (% mol)
CZZ/H-0	42,81	45,70	19,56
CZZ/H-2	57,63	74,99	43,22
CZZ/H-4	67,25	79,07	53,17
CZZ/H-6	72,79	83,12	60,50
CZZ/H-8	71,57	82,50	59,04
CZZ/H-14	69,56	82,69	57,52

2.5.4 Katalis Cu-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5

Dalam katalis Cu-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5, terdapat beberapa variasi, salah satu variasinya adalah katalis ZSM-5 yang dapat dimodifikasi menjadi katalis H-ZSM-5 atau Na-ZSM-5. Kekuatan asam dari katalis jika diurutkan sebagai berikut: H-ZSM-5 (30) > H-ZSM-5 (50) > H-ZSM-5 (100) ≈ Na-ZSM-5 (30) > Na-ZSM-5 (50) > Na-ZSM-5 (100). Dehidrasi metanol tergantung kepada kekuatan asam dari katalis padatan asam. Pada penelitian ini diteliti mengenai efek dari komposisi katalis padatan asam dalam katalis. Keseluruhan laju sintesis dimetil eter ditentukan oleh laju sintesis metanol intrinsik pada katalis *admixed* dengan komposisi katalis padatan asam yang lebih besar dibandingkan dengan komposisi optimal dan laju secara keseluruhan dapat dikontrol dengan laju dehidrasi metanol pada katalis *admixed* dengan komposisi katalis padatan asam yang lebih rendah dengan komposisi yang optimal (Kim, 2003).

Proses sintesis dimetil eter yang dilakukan oleh ketiga katalis tersebut dialngsungkan pada kondisi operasi dengan temperature yang bervariasi dan tekanan yang tetap. Adapun variasi temperaturnya adalah 250-280°C dan berda dalam tekanan 4,2 MPa. Setelah dilangsungkannya proses sintesis dimetil eter pada varisi kondisi operasi tersebut, diperoleh suatu hasil dimana konversi CO dan yield dimetil eter tersbesar pada katalis Na-ZSM-5 (30) dengan kondisi operasi berada pada temperatur 280°C. Berikut ini adalah tabel yang menunjukkan hasil dari aktivitas katalis pada proses sintesis dimetil eter (Kim, 2003).

Tabel 2. 5 Aktivitas katalis berbasis Cu-Zn-Al₂O₃/Na-ZSM-5

Katalis	Temperatur (°C)	Konversi (%)	Yield (%)		
			CO ₂	CH ₃ OH	DME
CZA/ Na-ZSM-5 (30)	250	20,5	5,9	1,8	12,8
	260	30,0	8,9	2,3	18,9
	270	39,8	11,9	2,4	25,5
	280	45,5	13,9	3,8	27,8
CZA/ Na-ZSM-5 (50)	250	21,1	3,1	11,9	6,2
	260	31,3	6,6	11,1	13,5
	270	34,4	8,0	10,9	15,5
	280	38,3	9,2	11,1	18,0
CZA/ Na-ZSM-5 (100)	260	6,7	0,7	6,0	-

Dalam katalis Cu-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5, juga telah dicari komposisi antara katalis sintesis metanol dan katalis dehidrasi metanol yang tepat serta telah diteliti pula rasio Si/Al yang tepat untuk katalis sintesis langsung dimetil eter. Untuk katalis dehidrasi metanol yang menggunakan HZSM-5, komposisi katalis sintesis metanol dan katalis dehidrasi metanol yang terbaik adalah 4:1. Ini dikarenakan konversi CO dan selektivitas dimetil eter yang dihasilkan lebih besar dibanding dengan komposisi 2:1 dan 1:2 (Wang, 2006). Keasaman dari katalis padatan asam memiliki pengaruh yang sangat penting dalam laju sintesis metanol dan secara tidak langsung mempengaruhi hidrogenasi dari CO. Keasaman dari zeolit memiliki pengaruh penting dalam sintesis langsung dimetil eter. Keasaman yang lebih kecil menyebabkan hanya sebagian metanol yang terbentuk dapat didehidrasi, namun jika kelebihan akan mengakibatkan hal yang tidak diinginkan untuk aktivitas dari katalis sintesis metanol. Sehingga interaksi dari Cu-ZnO-Al₂O₃ dengan zeolit, dan selanjutnya reaksi dehidrasi dari DME menjadi hidrokarbon akan bertambah. Proses sintesis dimetil eter dengan berbagai variasi keasaman pada katalis tersebut berlangsung pada kondisi operasi yang sama yaitu pada tekanan 3 MPa dan temperatur 260°C. Berikut ini adalah tabel yang menunjukkan hasil dari proses sintesis tersebut (Wang, 2006).

Tabel 2. 6 Produksi DME pada katalis dengan keasaman berbeda

Catalyst	The total weight of catalyst (g)	CZA(g)	Total acid number (mmol NH ₃)	CO conversion (%)	DME yield (mol/mol CO)	Product selectivity (%)				
						CH ₄	CO ₂	C ₂	DME	CH ₃ OH
CZAHS(50,4)	0.91	0.27	0.059	69.20	0.45	1.12	32.84	0.87	64.82	0.35
CZAHS(300,4)	1.02	0.30	0.020	16.60	0.027	5.91	23.33	3.19	16.29	51.28
CZAHS(50,2)	0.90	0.27	0.12	60.00	0.38	1.2	33.34	1.32	64.05	0.097
CZAHS(300,2)	0.88	0.26	0.035	43.33	0.24	2.05	31.71	1.18	55.26	9.80
CZAHS(50,0.5)	0.90	0.27	0.47	36.68	0.21	1.80	35.77	4.19	58.25	n.d
CZAHS(300,0.5)	0.90	0.27	0.14	41.32	0.26	1.44	33.69	1.734	63.14	n.d
CZAS	0.98	0.29	n.d	15.62	0.015	6.44	20.98	3.50	9.29	59.79

Katalis Cu-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 dengan konsentrasi sol silika yang berbeda-beda telah diuji dan dikembangkan. Hal tersebut bertujuan untuk mendapatkan sifat kimia katalis yang baik namun tetap baik pula dalam hal uji aktivitasnya. Dalam kisaran 0-20% berat dari silika sol, tidak terdapat tanda penurunan dalam aktivitas katalis, walaupun konversi CO dan yield DME menurun dengan kenaikan kandungan sol silika, mengindikasikan bahwa ketahanan terhadap pengurangan katalis diperbaiki tanpa penurunan aktivitas yang besar. Karakterisasi dari katalis menunjukkan sedikit efek pada sifat kimia katalis (Teng, 2008).

Magnesium oksida dapat didispersikan ke dalam pori zeolit HZSM-5. Kristalinitas dari MgO tidak dapat dideteksi sampai kandungannya 10% berat. Selektivitas dari dimetil eter naik secara signifikan dengan katalis hibrida Cu-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 dengan modifikasi HZSM-5 sebagai komponen dehidrasi metanol, karena menghalangi reaksi samping yang tidak diinginkan. Namun, dengan magnesium oksida yang lebih besar maka selektivitas dimetil eter kecil dan konversi CO yang lebih rendah. Hal tersebut dapat dilihat pada tabel dibawah ini.

Tabel 2. 7 Efek penambahan MgO pada katalis bifungsi

Kandungan MgO (%berat)	Konversi CO (%)	Selektivitas (%)			
		DME	Metanol	CO ₂	Hidrokarbon
0	95,8	49,1	4,5	37,1	9,30
0,5	96,3	64,5	4,6	30,5	0,37
1,25	96,0	64,4	4,8	30,7	0,08
2,5	95,6	64,1	4,8	30,9	0,12
5,0	67,6	21,4	48,9	29,4	0,32
10,0	64,7	15,5	53,3	30,9	0,19

Berdasarkan tabel tersebut dapat dilihat bahwa penambahan kandungan magnesium oksida dalam katalis padatan asam menunjukkan kurva seperti puncak dimana seiring penambahan magnesium oksida, maka konversi CO dan selektivitas dimetil eter semakin besar. Akan tetapi penambahan yang semakin banyak justru menjadikan konversi CO dan selektivitas dimetil eter menjad turun (Mao, 2005).

2.5.5 Katalis Cu-ZnO-MgO/HZSM-5

Katalis Cu-ZnO-MgO/HZSM-5 memiliki aktivitas yang sangat baik dalam sintesis dimetil eter namun memiliki stabilitas yang kurang baik dibanding dengan Cu-ZnO-ZrO₂/HZSM-5. Hal tersebut dapat dilihat pada tabel berikut yang menunjukkan besarnya konversi CO dan selektivitas dari dimetil eter yang berlangsung pada prose sintesis ini. Proses sintesis dimetil eter ini berlangsung pada kondisi operasi dengan temperatur 280°C dan tekan 4 MPa (Ge, 1998).

Tabel 2. 8 Aktivitas dan selektivitas katalis Cu-ZnO-ZrO₂/HZSM-5

Catalyst	CO conv. %(mol)	Product distribution / %(mol)				
		CO ₂	CH ₄	CH ₃ OH	C ₂ +C ₂ ⁼	DME ^b
Cu-ZnO-ZrO ₂ /HZSM-5 ^d	85.9	17.2	1.4	1.1	1.0	79.3
Cu-ZnO-ZrO ₂ /HZSM-5	89.9	14.8	0.4	0.5	0.5	83.8
Mg-(Cu-ZnO-ZrO ₂)/HZSM-5	90.7	13.7	0.3	0.7	0.6	84.7
Cu-ZnO-ZrO ₂ /V-HZSM-5	90.6	14.0	0.3	0.5	0.4	84.8
Mg-(Cu-ZnO-ZrO ₂)/V-HZSM-5	91.4	13.9	0.4	0.5	0.6	84.6
Sr-(Cu-ZnO-ZrO ₂)/V-HZSM-5	92.0	15.3	0.4	0.4	0.7	83.3

2.5.6 Katalis Cu-ZnO/ γ -Al₂O₃

Katalis Cu-ZnO/ γ -Al₂O₃ telah divariasikan terhadap prekursorinya. Prekursor yang digunakan adalah prekursor yang berbasis asetat dan prekursor yang berbasis nitrat. Selain itu, katalis Cu-ZnO telah divariasikan katalis dehidrasi metanol, katalis dehidrasi metanol yang divariasikan antara lain adalah Na-ZSM-5 dan γ -Al₂O₃. Ditemukan bahwa laju produksi DME secara signifikan lebih baik Na-ZSM-5 dibandingkan dengan γ -Al₂O₃. Efisiensi dari laju produksi dimetil eter ditemukan bergantung kepada banyaknya keasaman katalis selama reaksi. Aktivitas dari γ -Al₂O₃ menurun samapai 10% dalam 200 menit selama pengujian. Namun, aktivitas katalis dengan Na/ZSM-5 terjaga diatas 95% selama lebih dari 500 menit (Ju, 2004).

Telah pula divariasikan terhadap metode yang yang dilakukan. Dalam variasi metode preparasi katalis, katalis dipreparasi dengan tujuh metode, metode itu antara lain adalah

- i. Koresipitasi dengan Na₂CO₃
- ii. Koresipitasi dengan NaAlO₂
- iii. Koresipitasi Sedimentasi
- iv. Koresipitasi Impregnasi
- v. Metode Sol-Gel
- vi. Metode Sol-Gel Impregnasi
- vii. Metode Impregnasi

Metode preparasi yang terbaik yang dihasilkan untuk memperoleh luas permukaan yang besar, tingkat kristalinitas yang tinggi, dan ukuran kristal yang rendah serta memiliki aktivitas yang baik untuk memproduksi dimetil eter secara langsung dari sintesis gas adalah sol-gel impregnasi (Moradi, 2006) dan kopresipitasi sedimentasi (Lee, 2006).

Metode sol-gel impregnasi memiliki keuntungan dibanding dengan metode yang lain dikarenakan komposisi aktual yang dihasilkan memiliki perbedaan yang relatif sedikit dibandingkan dengan komposisi teoritisnya. Selain itu, keuntungan lainnya adalah selektivitas dari CO₂ sebagai produk yang tidak diinginkan dalam reaksi sintesis langsung dimetil eter lebih kecil dibanding dengan metode lain (Moradi, 2006). Adapun derajat kristalinitas, ukuran partikel, dan komposisi kimia dari gel dihasilkan secara kritis bergantung pada temperatur, laju pengendapan, pH akhir, komposisi ion, konsentrasi larutan awal, dan waktu pengadukan (Brinker, 1990). Sedangkan keuntungan metode kopresipitasi sedimentasi adalah pemakaian kelarutan produk garam yang rendah dan kelarutan reaktan yang tinggi, senyawa produk mudah terdekomposisi oleh panas menjadi oksida membentuk partikel kristal berukuran kecil serta pencampuran antara komponen metanol dan komponen dehidrasi metanol lebih homogen. Sedangkan kelemahannya adalah sukarnya mengatur inti aktif dan pori karena pembuatan penyangga dan logam aktif dilakukan secara bersamaan.

2.5.7 Katalis Cu-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃

Katalis Cu-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃ divariasikan terhadap kandungan MgO dan didapatkan bahwa tingkat kristalinitas katalis menurun dengan kenaikan kandungan MgO. Kandungan MgO sama atau lebih besar dari 5% berat, selektivitas dari DME menurun secara tajam karena kenaikan selektivitas dari metanol, yang diindikasikan bahwa aktivitas katalis dari dehidrasi metanol menurun.

Pada katalis Cu-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃ divariasikan γ-Al₂O₃ yang dimodifikasi dengan sulfat. Hasil yang diperoleh adalah selektivitas

metanol menurun dengan naiknya kandungan sulfat dan aktivitas katalis dehidrasi metanol naik. Selektivitas DME naik dengan kandungan sulfat sampai 10% berat dan berkurang dengan kandungan sulfat yang naik. Keasamaan dari katalis padatan asam berakibat pada selektivitas DME: keasamaan yang lebih kuat mengakibatkan banyaknya produk samping seperti hidrokarbon dan CO₂.

Selain itu, katalis Cu-ZnO- Al₂O₃/γ-Al₂O₃ divariasikan dalam konsentrasi persen volume, efek dari zat pengendap, rasio komponen Cu-ZnO-Al₂O₃ dan γ-Al₂O₃, dan suhu kalsinasi (Hadipour, 2007). Zat pengendap yang umumnya digunakan adalah Na₂CO₃ dan (NH₄)CO₃. Namun, aktivitas katalis yang menggunakan (NH₄)CO₃ sebagai zat pengendap lebih besar dibandingkan dengan aktivitas katalis yang menggunakan Na₂CO₃. Hal ini dikarenakan efek dari natrium yang tidak diinginkan pada aktifitas katalis (Hadipour, 2007). Pada katalis sintesis metanol Cu-ZnO-Al₂O₃ dan dehidrasi metanol γ-Al₂O₃, komposisi katalis sintesis metanol dibanding katalis dehidrasi metanol terbaik adalah komposisi 2:1 karena aktivitas dan selektivitas dari dimetil eter memiliki nilai yang lebih tinggi. Katalis tersebut berada dalam kondisi operasi dengan temperatur 250°C dan tekan 8 barg (Hadipour, 2007).

Suhu kalsinasi yang digunakan adalah 350°C, 500°C, 700°C. Dalam hal ini, suhu yang terbaik adalah suhu 350°C karena pada suhu yang lebih tinggi terjadi sintering parsial dari partikel katalis dan area aktif katalis tereduksi serta ukuran partikel kristal tembaga naik (Hadipour, 2007). Namun, suhu 500°C juga merupakan suhu yang terbaik karena semua senyawa karbonat, oksalat, dan dan nitrat terdekomposisi (Moradi, 2006).

Dalam jurnal ini dibahas mengenai peranan dari *modifier* yang ditambahkan ke dalam katalis bifungsi berbasis Cu-Zn-Al. *Modifier* yang ditambahkan adalah logam berbasis Ga, La, dan Zr. Berdasarkan proses yang telah dilakukan, diketahui bahwa penambahan *modifier* tersebut menurunkan aktivitas dari katalis bifungsi itu sendiri. Hal tersebut dikarenakan adanya penambahan modifier tersebut menyebabkan turunnya luas permukaan dari logam tembaga. Dengan menurunnya luas permukaan

logam tembaga, maka dispersi partikelnya pun semakin berkurang pula. (Venugopal, 2009)

2.5.8 Katalis Cu-ZnO-Al₂O₃/SAPO

Dengan berbagai macam katalis dehidrasi metanol dengan katalis SAPO, maka didapatkan berbagai macam akibat. SAPO-34 dan -18 dengan struktur pori yang tidak diinginkan terdeaktivasi dengan akumulasi zat arang. Sedangkan SAPO-11 dan -5 keterbatasan dalam pelebaran pori dicegah untuk membentuk zat arang dalam jumlah yang besar. Katalis ini memiliki stabilitas katalis yang baik. Untuk katalis yang dicampur dengan SAPO-34 memiliki pengaruh aktivitas dehidrasi awal yang tinggi ditunjukkan dengan perilaku katalis yang rendah dalam reaksi. Oleh karena itu, stabilitas dari katalis padatan asam merupakan faktor kritis yang berperan dalam peningkatan kemampuan katalis untuk menghasilkan dimetil eter secara langsung (Yoo, 2007).

2.5.9 Katalis Cu-ZnO-Cr₂O₃/γ-Al₂O₃

Dengan variasi komposisi dari Cr₂O₃, maka didapatkan hasil bahwa kandungan Cr₂O₃ tidak mempengaruhi luas permukaan katalis, sedangkan ukuran kristal katalis menurun dengan naiknya kandungan Cr dalam katalis. Aktivitas dari katalis ini, yaitu laju dari sintesis dimetil eter berbanding lurus terhadap luas permukaan dari logam tembaga (Venugopal, 2007).

Katalis berbasis Cu-Zn-Cr dengan campuran γ-Al₂O₃ diuji aktivitasnya dengan didalamnya terdapat perbedaan perlakuan. Adapun perlakuan berbeda yang dilakukan adalah dengan pemberian panas. Dalam pembuatannya, terdapat dua jenis katalis dengan komposisi persen mol yang berbeda yaitu 44:44:12 dan 47:38:15 untuk logam Cu:Zn:Cr. Berdasarkan proses sintesis langsung yang telah dilakukan, diperoleh suatu hasil bahwa katalis bifungsi dengan perlakuan panas memiliki luas permukaan BET lebih rendah dibandingkan dengan katalis tanpa perlakuan panas. Selain itu, katalis tanpa perlakuan panas memiliki

konversi karbon monoksida dan yield dimetil eter yang lebih besar. Hal ini dikarenakan, terdapatnya dispersi logam tembaga yang terjadi secara optimum. Pada kondisi operasi temperatur yang semakin meningkat, yaitu dari 250°C hingga 280°C, terlihat bahwa yield dimetil eter semakin meningkat pula. (Venugopal, 2009).

2.5.10 Katalis CuO-ZnO-Al₂O₃-Ga₂O₃-MgO/ γ - Al₂O₃

Dalam katalis ini divariasikan cara pengendapan dan komposisi katalis. Cara pengendapan yang digunakan adalah

1. Larutan zat pengendap ditambahkan pada larutan logam. pH bervariasi pada saat pengendapan dan pada saat akhir pengendapan, dicapai pH 7.
2. Larutan zat pengendap dan larutan logam secara simultan ditetaskan ke dalam air demin. pH dijaga pada 7 selama proses pengendapan.

Hasil yang terbaik adalah cara pengendapan dengan cara yang kedua, hal ini dikarenakan dispersi logam dengan metode yang kedua lebih baik dibandingkan dengan metode yang pertama, selain itu juga, aktivitas dengan cara pengendapan yang kedua memiliki aktivitas yang lebih baik (Lee, 2006).

Sedangkan untuk komposisi, katalis CuO-ZnO-Al₂O₃-Ga₂O₃-MgO/ γ - Al₂O₃, sintesis metanol yang terbaik adalah 40/40/18.5/1.0/0.5 dengan dengan produktifitas katalisnya sebesar 1.13 kg/L.cat.jam. seluruh katalis tersebut dilangsungkan pada kondisi operasi dengan temperatur 260°C dan tekanan 50 bar (Lee, 2006).

2.5.11 Katalis CuO-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂/ γ - Al₂O₃

Komposisi katalis CuO-ZnO-Al₂O₃- ZrO₂/ γ - Al₂O₃, sintesis metanol yang terbaik adalah 40/40/15/5 dengan dengan produktivitas katalisnya sebesar 1.04 kg/L.cat.jam.

2.6 Preparasi Katalis

2.6.1. Metode Preparasi Katalis

Metode preparasi yang digunakan untuk katalis sintesis langsung dimetil eter antara lain adalah:

2.6.1.1. Metode Kopresipitasi

Dalam metode ini, larutan garam logam (logam pembentuk katalis sintesis metanol, logam Cu dan Zn) diendapkan kemudian difilter, dikeringkan dan dikalsinasi. Sedangkan pencampuran antara katalis sintesis metanol dan katalis dehidrasi metanol dilakukan dengan pencampuran fisika (E. J. Kim, *et.al*, 2006, G. R. Moradi, *et.al*, 2006, Woo Sung Ju, 2004).

2.6.1.2 Metode Kopresipitasi Sedimentasi

Dalam metode ini, larutan garam logam pembentuk katalis sintesis metanol diendapkan dengan menggunakan zat pengendap (Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NaAlO_2). Hasil dari pengendapan dicuci dan difilter. Kemudian katalis dehidrasi metanol ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ atau zeolit yang teraktivasi) disuspensikan ke dalam air. Hasil endapan dari katalis sintesis metanol dan suspensi dari katalis dehidrasi metanol diaduk dalam pengaduk selama satu jam. Dan kemudian hasil pengadukan tersebut difilter, dikeringkan dan dikalsinasi (Qingjie Ge, *et.al*, 1998, Youshun Luan, *et.al*, 2007, G. R. Moradi, *et.al*, 2006, Meilin Jia, *et.al*, 2002, A. Hadipour, *et.al*, 2007).

2.6.1.3 Metode Kopresipitasi Impregnasi

Preparasi dalam metode ini meliputi larutan garam logam pembentuk katalis sintesis metanol dan zat pemercepat pengendapan diteteskan secara simultan ke dalam suspensi katalis dehidrasi metanol. Dan kemudian dikeringkan dan dikalsinasi (G. R. Moradi, *et.al*, 2006).

2.6.1.4 Metode Sol-Gel

Larutan garam logam pembentuk katalis sintesis metanol dan katalis dehidrasi metanol dilarutkan dalam etanol dengan konsentrasi 1 molar dan didinginkan di dalam rendaman es. Dan kemudian larutan asam oksalat dalam etanol diteteskan ke dalam larutan garam logam. Kemudian suspensi dari campuran garam oksalat yang terbetuk dipanaskan dengan suhu 70°C untuk menguapkan etanol yang akan menghasilkan gel yang kemudian dikeringkan dan dikalsinasi (G. R. Moradi, *et.al*, 2006).

2.6.1.5 Metode Sol-Gel Impregnasi

Campuran larutan garam logam pembentuk katalis sintesis metanol dilarutkan dalam etanol dengan total konsentrasi 1 M kemudian ditambahkan katalis dehidrasi metanol. Kemudian larutan asam oksalat dalam etanol diteteskan ke dalamnya untuk menghasilkan endapan garam oksalat pada suhu 0°C.

Setelah etanol diuapkan pada suhu 70°C, kemudian gel yang dihasilkan dikeringkan dan dikalsinasi (G. R. Moradi, *et.al*, 2006).

2.6.1.6 Metode Impregnasi

Dalam metode ini, katalis dehidrasi metanol diimpregnasi ke dalam larutan satu molar larutan garam logam katalis sintesis metanol. Kemudian dikeringkan dan dikalsinasi (G. R. Moradi, *et.al*, 2006).

2.6.1.7 Pencampuran Fisika

Dalam metode ini, katalis sintesis metanol dan katalis dehidrasi metanol masing masing ditumbuk hingga didapatkan ukuran yang diinginkan dan kemudian dicampur dan diaduk sampai homogen (G. R. Moradi, *et.al*, 2007).

2.6.2. Langkah-langkah dalam Preparasi Katalis

2.6.2.1 Larutan Garam Logam

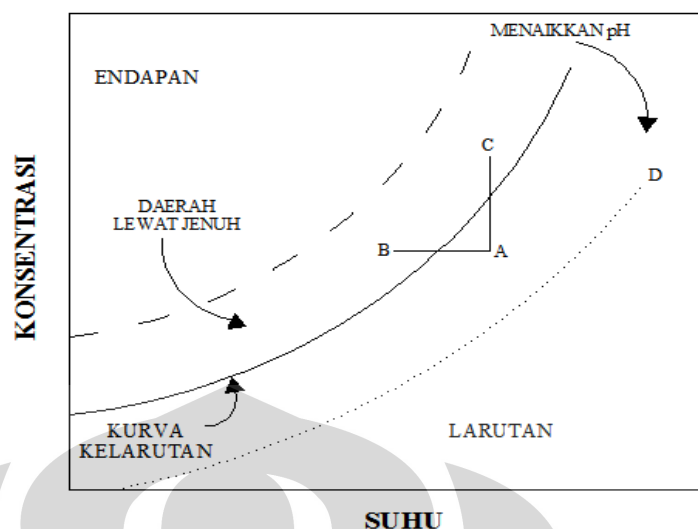
Langkah pertama adalah menyiapkan larutan (air merupakan pelarut yang biasa digunakan) dari garam logam dalam penelitian ini, larutan garam logam yang dibuat adalah $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, M_nX_m , larutan ini akan dijadikan logam oksida. Banyaknya pelarut ditentukan oleh kuantitas dari oksida yang diinginkan, ukuran bejana laboratorium, dan syarat lain dari langkah preparasi yang lain. Memilih anion mempengaruhi banyak faktor, seperti kelarutan, kemurnian, ketersediaan, harga, dan permasalahan yang potensial (James T. Richardson, 1989).

Hal terakhir yang sulit dilakukan adalah menghilangkan anion dari endapan oksida. Seperti diketahui, X (misal, Cl^- , NO_3^- , atau SO_4^{2-}) mempengaruhi stabilitas dari endapan. Sejumlah tertentu teradsorp ke dalam partikel. Anion tersebut harus dihilangkan, baik dengan mencuci atau menguapkannya selama pengeringan dan kalsinasi. Jika klorida tertinggal dalam katalis akan menaikkan keasaman, membentuk sulfat baik SO_2 atau H_2S , berdasarkan kondisi, dan mendeaktivasi komponen lain. Nitrat akan menghasilkan uap yang tidak baik selama kalsinasi (James T. Richardson, 1989).

2.6.2.2 Pengontrolan Endapan

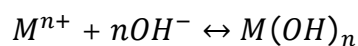
Objek dari langkah ini adalah untuk mengendapkan sol, koloid partikel dengan diameter $10\text{-}10^3\text{ nm}$. Partikel sol tidak tenang, sangat sulit untuk dipisahkan, dan tidak terlihat kecuali dengan mikroskop ultra. Sol memulai proses dengan membentuk struktur berpori dari katalis.

Pengendapan terjadi dalam tiga fasa: keadaan lewat jenuh (*supersaturation*), pengintian (*nucleation*), dan pertumbuhan (*growth*). Parameter yang berhubungan untuk memproduksi keadaan lewat jenuh ditunjukkan dalam gambar 2.1. Kurva kelarutan merupakan fungsi dari suhu dan pH.



Gambar 2. 1 Metastabil, keadaan lewat jenuh (James T. Richardson, 1989)

Dalam daerah lewat jenuh, sistem tidak stabil dan presipitasi terjadi dengan sedikit gangguan. Pengendapan terjadi dengan cepat dan penggumpalan terjadi dengan hebat. Pertumbuhan yang lambat memungkinkan dalam kelarutan yang metastabil, tetapi hanya jika kondisi yang kurang baik dihindari. Daerah lewat jenuh metastabil didapat baik dengan menaikkan konsentrasi melalui evaporasi (dari A ke C), menurunkan suhu (dari A ke B), atau menaikkan pH (efektif memindahkan kelarutan kurva D dan A ke dalam daerah lewat jenuh). pH merupakan metode yang paling baik. Reaksi dikontrol dengan menaikkan pH melalui penambahan larutan. Larutan yang biasanya digunakan adalah natrium, kalium, dan amonium hidroksida, karbonat, dan bikarbonat. Dalam preparasi katalis dimetil eter, yang digunakan sebagai pengendap adalah larutan Na_2CO_3 , NaAlO (G.R. Moradi, 2006), dan $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (E.J. Kim 2006). Reaksi yang terjadi adalah:



2.6.2.3 Penggumpalan dan Pembentukan Gel

Sol memiliki energi permukaan besar yang digunakan untuk meminimalisasi penggumpalan partikel. Terdapat tiga macam penggumpalan: *hydrogel*, *flock*, dan pengendapan *massive*. *Hydrogel* merupakan hal yang penting dalam katalis (James T. Richardson, 1989).

2.6.2.4 Pencucian dan Filtrasi

Memuaskan namun memerlukan banyak waktu, yaitu pencucian dengan dekantasi. *Hydrogel* ditambahkan ke dalam sejumlah air distilasi dan suspensi diaduk. Partikel kemudian secara perlahan turun ke bagian bawah, dan ketika terdapat perbedaan antara partikel dan permukaan terlihat, kemudian air dihilangkan dengan dekantasi dan proses tersebut diulang. Setelah pencucian selesai, hidrogel difilter (James T. Richardson, 1989). Dalam preparasi yang dilakukan dengan zat pemercepat endapan Na_2CO_3 , maka dicuci dengan menggunakan air panas. Ini bertujuan untuk menghilangkan ion natrium yang terkandung di dalam katalis yang akan menjadi pengotor dalam katalis (Kunpeng Sun, *et.al*, 2003).

2.6.2.5 Pengeringan

Pengeringan dibutuhkan untuk menghilangkan sejumlah besar air dalam hidrogel. Pengeringan terjadi melalui evaporasi uap dari permukaan bagian luar dari hidrogel. Kecepatan penghilangan air konstan dan transfer massa dikontrol oleh suhu, kelembaban relatif, kecepatan udara diatas permukaan, dan ukuran filtrat. Proses ini dilanjutkan sampai kandungan air di dalamnya turun hingga 50%. Hidrogel kemudian menyusut dan disebut xerogel (James T. Richardson, 1989).

2.6.2.6 Kalsinasi

Kalsinasi merupakan perlakuan panas lanjutan setelah pengeringan (James T. Richardson, 1989). Beberapa proses terjadi:

1. Hilangnya ikatan kimia air atau CO_2
2. Mengubah ukuran distribusi pori
3. Menghasilkan fase aktif
4. Mengkondisikan permukaan
5. Stabilisasi dari sifat mekanik

2.7 Kinerja Katalis

Pada umumnya kinerja katalis yang banyak digunakan dalam pengujian aktivitas dan stabilitas katalis meliputi konversi umpan serta selektivitas dan yield produk.

2.7.1 Konversi

Konversi adalah fraksi umpan atau beberapa material dalam umpan yang dikonversikan menjadi produk. Oleh karena itu persen konversi didefinisikan sebagai:

$$\% \text{ konversi} = \frac{\text{mol umpan yang bereaksi}}{\text{mol umpan awal}} \times 100 \%$$

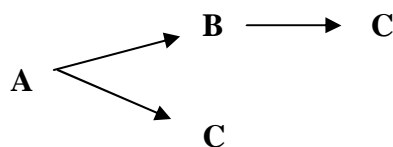
Basis yang digunakan dalam perhitungan harus jelas agar tidak terjadi kesalahan dalam perhitungan. Konversi berhubungan dengan derajat penyelesaian reaksi, yang umumnya merupakan persentase atau fraksi dari reaktan pembatas yang dikonversikan menjadi produk.

2.7.2 Selektivitas

Selektivitas adalah perbandingan antara jumlah mol suatu produk (umumnya yang diharapkan) dengan jumlah mol produk yang tidak diharapkan yang diproduksi dalam serangkaian reaksi.

2.7.3 Yield

Yield untuk suatu reaktan dan produk adalah massa atau mol produk dibagi dengan massa atau mol reaktan mula-mula yang dikonsumsi. Bila lebih dari satu reaktan yang terlibat, maka reaktan dengan basis yield harus ditentukan dengan jelas. Sebagai contoh adalah reaksi berurutan berikut ini.



Dengan B sebagai produk yang diharapkan dan C adalah yang tidak diharapkan, yield dari B adalah jumlah mol/massa B yang terproduksi dibagi dengan mol/massa A yang dipakai atau dikonsumsi.

Selektivitas dari B adalah jumlah mol B dibagi dengan jumlah mol C yang terproduksi.

Nilai yield dan selektivitas adalah nilai yang mengukur derajat perbandingan antara reaksi yang diinginkan dan yang tidak diinginkan.

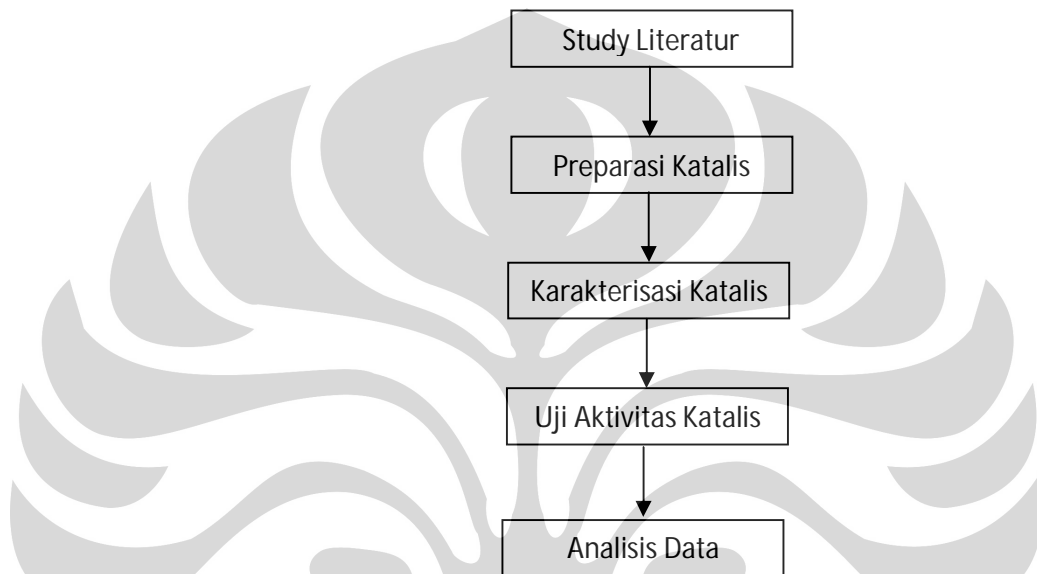


BAB 3

METODE PENELITIAN

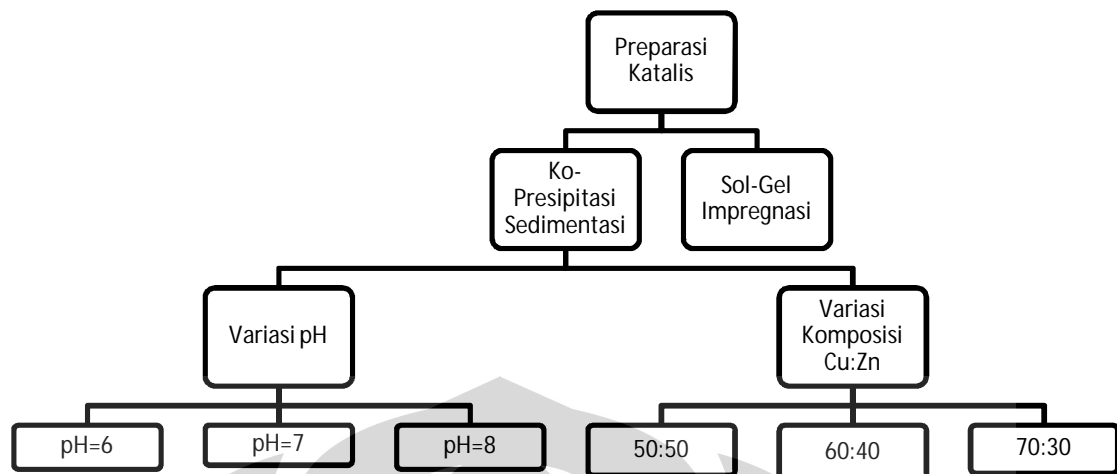
3.1 Diagram Alir Penelitian

Secara sistematis, penelitian yang dilakukan dapat digambarkan dalam diagram alir yang terdapat pada gambar 3.1 berikut ini.



Gambar 3. 1Diagram Alir Penelitian

Penelitian ini diawali dengan studi literatur. Studi literatur yang dilakukan berupa mencari informasi tentang katalis yang digunakan untuk sintesis langsung dimetil eter baik yang berasal dari jurnal-jurnal ataupun buku-buku tentang pengetahuan katalis secara umum. Kemudian dilakukan preparasi katalis sintesis langsung dimetil eter.



Gambar 3. 2 Preparasi Katalis

Dalam preparasi katalis ini, digunakan dua metode yang telah diuji karakteristik dan aktivitasnya yaitu metode kopresipitasi-sedimentasi dan sol-gel impregnasi (G. R. Moradi *et.al.*, 2006). Katalis dengan metode ko-presipitasi sedimentasi divariasikan katalisnya terhadap pH dan variasi komposisi katalis sintesis metanol. Kemudian katalis tersebut dibandingkan metode terbaiknya antara ko-presipitasi sedimentasi dan sol-gel impregnasi. Setelah katalis didapatkan, maka langkah selanjutnya adalah karakterisasi katalis BET Autosorb yang digunakan untuk mengetahui luas permukaan katalis, *X-Ray Florescence* yang digunakan untuk mengetahui komposisi katalis, dan *X-Ray Diffraction* yang digunakan untuk mengetahui tingkat dan ukuran kristalinitas dari katalis.

3.2 Lokasi Penelitian

Aktivitas utama dari penelitian ini yaitu preparasi katalis sintesis langsung dimetil eter serta uji BET Surface Area dari katalis dilakukan di Laboratorium Rekayasa Produk Kimia dan Bahan Alam (Lab. RPKA) Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Indonesia. Sedangkan karakterisasi *X-Ray Diffraction* dilakukan di Departemen Metalurgi Fakultas Teknik Universitas Indonesia dan *X-Ray Fluorescence* dilakukan di UI Salemba.

3.3 Peralatan dan Bahan Penelitian

Peralatan yang digunakan selama penelitian adalah sebagai berikut:

1. Gelas Beker 300 ml 2 buah
2. Gelas Beker 500 ml 3 buah
3. Gelas Beker 1000 mL 1 buah
4. Buret dan statip
5. *Magnetic Stirrer*
6. Kertas Saring
7. Oven
8. *Furnace Controllable*
9. Timbangan
10. Quantasorb Equipment (Uji BET Surface Area)
11. Termometer
12. Spatula
13. Cawan petri 5 buah
14. pH meter
15. Reaktor *fixed bed*
16. *Gas Chromatography*
17. Porapak-Q

Bahan yang digunakan selama penelitian adalah sebagai berikut:

1. Copper (II) nitrate trihydrate (GR for analysis), digunakan sebagai active site dari katalis sintesis metanol.
2. Zinc nitrate tetrahydrate (GR for analysis), digunakan sebagai promotor site dari katalis sintesis metanol.
3. Sodium carbonate (GR for analysis, ISO), digunakan sebagai bahan pengontrol pengendapan dalam metode ko-presipitasi sedimntasi.
4. Oxalic acid dihydrate (GR for analysis, ACS, ISO), digunakan sebagai bahan yang membentuk hidrogel dalam metode sol-gel impregnasi.
5. Etanol, (solvent for scintillation grade), digunakan sebagai pelarut dalam metode sol-gel impregansi.
6. γ -alumina (Aluminium Oxide anhydrous), digunakan sebagai katalis dehidrasi metanol.

7. Air Demin
8. Batu Es
9. Hidrogen
10. Karbon Monoksida
11. Argon

3.4 Prosedur Penelitian

Prosedur yang digunakan adalah preparasi katalis dan kemudian karakterisasi katalis. Preparasi katalis yang digunakan adalah metode ko-presipitasi sedimentasi dan metode sol-gel impregnasi.

3.4.1 Preparasi Katalis

Prosedur kerja dari ko-presipitasi sedimentasi adalah:

1. Membuat larutan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dengan total konsentrasi 1 M dalam air.
2. Mencampur kedua larutan tersebut dengan Na_2CO_3 1 M (sebagai bahan pengendap) diteteskan ke dalam beaker glass yang mengandung aquadest. Diteteskan selama 30 menit, pada pH 7 dan suhu 50°C (323 K). Dengan menggunakan stirrer.
3. Setelah itu, campuran larutan tersebut didiamkan selama 2 jam dalam stirrer pada suhu yang sama.
4. Setelah 2 jam, menghasilkan precipitate, kemudian difilter dan dicuci (untuk menghilangkan sisa Na^+ pada aktifitas katalis, precipitate dicuci dengan air panas ($T=353\text{K}$)).
5. Setelah dicuci, precipitate tersebut ditambahkan ke dalam suspensi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
6. Campuran kemudian distirrer selama 1 jam, kemudian difilter, dan dikeringkan pada suhu 80°C (353K) selama 12 jam.
7. Kemudian dikalsinasi dalam udara pada suhu 500°C (673 K) selama 6 jam. Temperatur naik ke 500°C dari suhu lingkungan dengan perlahan $5^\circ\text{C}/\text{menit}$.

Prosedur kerja metode sol-gel impregnation:

1. Membuat campuran larutan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dengan total konsentrasi 1 molar dalam etanol.
2. Hasil larutan prosedur 1 ditambahkan ke dalam sejumlah $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
3. Kemudian satu molal asam oksalat dalam etanol diteteskan ke dalam larutan campuran Cu/Zn dan menghasilkan precipitate campuran garam oksalat pada suhu 0°C .
4. Campuran tersebut kemudian di evaporasi pada suhu 70°C sehingga menghasilkan gel.
5. Kemudian gel yang dihasilkan dikeringkan pada suhu 80°C selama 12 jam dan dikalsinasi dalam udara pada suhu 500°C (673 K) selama 6 jam. Temperatur naik ke 500°C dari suhu lingkungan dengan perlahan $5^\circ\text{C}/\text{menit}$.

3.4.2 Karakterisasi Katalis

Karakterisasi katalis yang digunakan adalah:

3.4.2.1 Karakterisasi menggunakan BET

Penentuan luas permukaan katalis diukur dengan menggunakan unit Autosorb-6 buatan *Quantachrom* yang ada di Jurusan Teknik Kimia FTUI, Depok. Prosedur analisis luas permukaan katalis menggunakan Autosorb adalah sebagai berikut:

1. Memasukkan terlebih dahulu katalis ke dalam alat *degasser* untuk menghilangkan uap air, gas-gas, dan pengotor lainnya dalam katalis.
2. Katalis yang telah dibersihkan dalam *degasser* lalu dimasukkan ke dalam alat Autosorb-6 untuk dianalisis luas permukaannya. Hasil analisis yang berupa data luas permukaan langsung dapat dilihat pada komputer (PC) yang dihubungkan langsung dengan unit Autosorb-6.

3.4.2.2 Karakterisasi menggunakan XRD

Karakterisasi katalis dengan menggunakan metode ini adalah untuk melihat struktur, tingkat kristalinitas dan ukuran kristal dari

katalis tersebut. Ukuran kristal dapat diukur dengan persamaan (Suryanarayana, 1998):

$$L = \frac{K\lambda}{(\beta \cos\theta)}$$

dengan :

L = ukuran kristal (nm)

λ = panjang gelombang radiasi sinar X-Ray (Cu K α = 0.154118 nm)

K = 0.89

β = lebar dari setengah puncak gelombang tertinggi

θ = sudut pengukuran (sudut difraksi)

Pengujian dengan XRD dilakukan di Fakultas Teknik Metalurgi UI dan Material (FT UI).

3.4.2.3 Karakterisasi menggunakan XRF

Karakterisasi ini digunakan untuk mengetahui komposisi logam-logam. Identifikasi kualitatif dan kuantitatif dari komponen katalis adalah kebutuhan dasar. Ini meliputi tidak hanya prinsip dan kemurnian komponen ketika ditambahkan selama preparasi tetapi juga kontaminasi pengotor selama digunakan. Pengotornya dapat berupa: (1) karat dan komponen lainnya, (2) racun dari masukan, seperti S, As, Pb dan Cl, (3) kontaminan kedua dari masukan seperti Ni, Fe, V, Ca, dan Mg, dan (4) pengotor karbon dapat berupa *coke*. Dalam katalis, menganalisis komposisi yang terdapat dalam katalis sangat diperlukan. Alat yang digunakan untuk mengetahui komposisi yang terkandung dalam katalis adalah menggunakan *X-Ray Fluorescence*. pembentuk katalis. Pengujian akan dilakukan di UI Salemba.

3.4.3 Uji Aktivitas Katalis

Pengujian aktivitas katalis dilakukan dengan memvariasikan katalis pada kondisi operasi yang sama. Prosedur pengujian katalis adalah sebagai berikut:

1. Katalis yang belum direduksi dimasukkan ke dalam reaktor untuk tes kebocoran dengan cara mengaliri gas N₂ pada tekanan tinggi (kira-

kira 20 bar) untuk kemudian semua valve ditutup agar gas yang ada terjebak. Setelah 30 menit dapat kita lihat pada indikator *pressure gauge* penurunan tekanan yang terjadi. Penurunan tekanan mengindikasikan adanya kebocoran pada sistem.

2. Katalis yang sudah ada pada reaktor direduksi dengan cara mengalirkan H_2 yang bertemperatur $220^\circ C$ pada tekanan 20 bar.
3. Selanjutnya dilakukan proses *purging* untuk menghilangkan gas hasil reduksi. Dalam proses ini digunakan gas N_2 .
4. Selesai proses reduksi dan *purging*, selanjutnya gas umpan yang terdiri atas CO dan H_2 dengan perbandingan 1:2 yang laju alirnya diatur menggunakan *flow meter* dan *bubble soap* dialirkan ke dalam reaktor. Reaktor kemudian diatur pada tekanan dan temperatur tertentu.
5. Produk reaksi yang berupa gas langsung diinjeksikan ke dalam kromatografi gas.
6. Data-data yang diperoleh, berupa laju alir umpan/produk fasa gas dan luas area *peak* kemudia diolah untuk mendapatkan nilai kinerja reaksi.

3.4.4 Perhitunga Kinerja Katalis

3.4.4.1 Umpan

- Jumlah laju alir mol umpan gas, n_0 (mol/jam) adalah:

$$n_0 = \frac{V_0 P}{RT}$$

- Fraksi umpan gas (y_0)
- Laju alir komponen umpan (mol/jam)

$$n_0 H_2 = y_0 H_2 \cdot n_0$$

$$n_0 CO_2 = y_0 CO_2 \cdot n_0$$

3.4.4.2 Produk Gas

- Jumlah laju alir mol produk gas, n (mol/jam)

$$n = \frac{VP}{RT}$$

- Fraksi produk gas (y)

$$y_o CH_3OCH_3 = \frac{\left(\frac{PA_o CH_3OCH_3}{RFCH_3OCH_3}\right)}{\left[\left(\frac{PA_o CH_3OCH_3}{RFCH_3OCH_3}\right) + \left(\frac{PA_o CH_3OH}{RFCH_3OH}\right) + \left(\frac{PA_o H_2}{RFH_2}\right) + \left(\frac{PA_o CO}{RFCO}\right)\right]}$$

$$y_o CH_3OH = \frac{\left(\frac{PA_o CH_3OH}{RFCH_3OH}\right)}{\left[\left(\frac{PA_o CH_3OCH_3}{RFCH_3OCH_3}\right) + \left(\frac{PA_o CH_3OH}{RFCH_3OH}\right) + \left(\frac{PA_o H_2}{RFH_2}\right) + \left(\frac{PA_o CO}{RFCO}\right)\right]}$$

$$y_o CO = \frac{\left(\frac{PA_o CO_2}{RFCO_2}\right)}{\left[\left(\frac{PA_o CH_3OCH_3}{RFCH_3OCH_3}\right) + \left(\frac{PA_o CH_3OH}{RFCH_3OH}\right) + \left(\frac{PA_o H_2}{RFH_2}\right) + \left(\frac{PA_o CO}{RFCO}\right)\right]}$$

$$y_o H_2 = \frac{\left(\frac{PA_o H_2}{RFH_2}\right)}{\left[\left(\frac{PA_o CH_3OCH_3}{RFCH_3OCH_3}\right) + \left(\frac{PA_o CH_3OH}{RFCH_3OH}\right) + \left(\frac{PA_o H_2}{RFH_2}\right) + \left(\frac{PA_o CO}{RFCO}\right)\right]}$$

- Laju alir komponen produk gas (mol/jam)

$$n_{H_2} = y_{H_2} \cdot n$$

$$n_{CO_2} = y_{CO_2} \cdot n$$

$$n_{CH_3OH} = y_{CH_3OH} \cdot n$$

$$n_{H_2} = y_{H_2} \cdot n$$

- a) Perhitungan Konversi

$$x_{CO} = \frac{\text{mol CO masuk} - \text{mol CO keluar}}{\text{mol CO masuk}} \times 100\%$$

$$x_{H_2} = \frac{\text{mol H}_2 \text{ masuk} - \text{mol H}_2 \text{ keluar}}{\text{mol H}_2 \text{ masuk}} \times 100\%$$

- b) Perhitungan Selektivitas

$$s_{CH_3OCH_3} = \frac{n_{CH_3OCH_3}}{n_{CO_2} + n_{CH_3OCH_3} + n_{CH_3OCH_3}} \times 100\%$$

- c) Perhitungan Yield

$$y_{CH_3OCH_3} = x_{CO} \cdot s_{CH_3OCH_3}$$

- d) Perhitungan Neraca Massa

Umpan:

Berat Molekul umpan rata-rata, BM_0 (gram/mol)

$$BM_0 = y_o H_2 \cdot BM_{H_2} + y_o CO \cdot BM_{CO}$$

Laju alir massa umpan gas masuk, m_0 (gram/jam)

$$m_0 = n_0 \cdot BM_0$$

Produk:

Berat Molekul produk rata-rata, BM (gram/mol)

$$BM = y_{H_2} \cdot BM_{H_2} + y_{CO_2} \cdot BM_{CO_2} + y_{CH_3OH} \cdot BM_{CH_3OH} \\ + y_{CH_3OCH_3} \cdot BM_{CH_3OCH_3}$$

Laju alir massa umpan gas masuk, m_0 (gram/jam)

$$m = n \cdot BM$$

3.5 Penentuan Variabel Operasi

Variabel Tetap:

1. Jenis Prekursor dari logam-logam pembentuk katalis.
2. Jenis logam pembentuk katalis sintesis metanol dan katalis dehidrasi metanol.
3. Suhu dan lama pengeringan.
4. Suhu dan lama kalsinasi.
5. Rasio katalis sintesis metanol dan katalis dehidrasi metanol.

Variabel Bebas:

1. Komposisi logam pembentuk katalis sintesis metanol pada metode ko-presipitasi sedimentasi dan sol-gel impregnasi.
2. pH dengan variasi 6-8 pada metode ko-presipitasi sedimentasi.
3. Metode preparasi katalis

Variabel Terikat:

1. Komposisi yang tepat untuk katalis sintesis langsung dimetil eter.
2. Luas permukaan dari katalis yang besar.
3. Derajat kristalinitas katalis yang tinggi dengan ukuran katalis yang rendah.

BAB 4

PEMBAHASAN

4.1. Preparasi Katalis

Proses pembuatan katalis tergantung kepada banyak faktor, diantaranya adalah sifat kimia dari komponen katalis dan prekursornya, konsentrasi dari komponen, kekutan fisika, kondisi reaksi dari katalis yang digunakan dan kemudahan untuk menghilangkan kontaminan. Pada penelitian ini, katalis bifungsi yang digunakan untuk sintesis langsung dimetil eter terdiri dari katalis sintesis metanol dan dehidrasi metanol. Untuk katalis sintesis metanol digunakan katalis logam yang berbasis Cu dan Zn, sedangkan pada katalis dehidrasi metanol digunakan katalis padatan asam γ -Al₂O₃.

Katalis Cu-Zn yang baik adalah katalis yang terdispersi merata di dalam γ -Al₂O₃. Partikel Cu memiliki diameter atom 1,28 Å dan berbentuk *face-centered cubic* dan partikel Zn memiliki diameter atom 1,34 Å dengan bentuk *hexagonal* (Wikipedia, 2009). Partikel Cu akan distabilkan oleh partikel Zn sehingga tidak akan terbentuk sintering. Kemudian partikel Cu dan Zn akan terdispersi pada permukaan γ -Al₂O₃. Semakin terdispersi dengan baik, maka proses sintesis dimetil eter yang berlangsung semakin baik pula. Dengan demikian terbentuk katalis bifungsi yang terdiri atas komponen Cu dan Zn yang mensintesis metanol kemudian proses dehidrasi akan dilakukan oleh γ -Al₂O₃.

Katalis bifungsi ini dipreparasi dengan menggunakan dua metode terbaik yaitu metode ko-presipitasi sedimentasi (Sun, 2003) dan sol-gel impregnasi (Moradi, 2006).

4.1.1 Preparasi Katalis dengan Metode Ko-Presipitasi Sedimentasi

Pada metode ko-presipitasi sedimentasi, langkah pertama yang dilakukan adalah menyiapkan larutan dari garam logam, dalam penelitian ini larutan garam logam yang dibuat adalah Cu(NO₃)₂ · 3H₂O dan Zn(NO₃)₂ · 6H₂O, yang kemudian larutan ini akan dijadikan logam oksida. Kemudian larutan ini diendapkan dengan menggunakan Na₂CO₃ dengan konsentrasi 1 M yang bertujuan untuk mempercepat pengendapan larutan

garam logam. Proses ini dipengaruhi oleh konsentrasi, suhu dan pH, sehingga variable konsentrasi dan pH menjadi variabel yang divariasikan dalam penelitian ini. Dalam penelitian ini digunakan pemercepatan berupa karbonat dikarenakan beberapa alasan, diantaranya adalah:

1. Kelarutan dari garam ini pada transisi logam dan komponen katalis lainnya sangat kecil, sehingga memiliki keadaan lewat jenuh yang tinggi dan mengakibatkan ukuran partikel katalis yang kecil.
2. Kelarutan dari precursor (logam nitrat) tinggi, sehingga didapatkan keadaan lewat jenuh yang tinggi.
3. Hidroksida dan karbonat mudah didekomposisi, oleh panas, menjadi oksida dengan luas yang tinggi tanpa meninggalkan racun bagi katalis, sebagai contoh sisa sulfur dari kalsinasi sulfat.

Kemudian larutan ini dibilas dengan air panas ($\pm 80^{\circ}\text{C}$) untuk menghilangkan ion natrium dan ion nitrat, karena ion Na^+ larut hanya dalam air panas. Pencucian ini bertujuan untuk agar katalis tidak mudah untuk menggumpal (*sintering*), selain itu, ion ini menutupi inti aktif berupa pengotor (*impurities*).

Hal yang dilakukan selanjutnya adalah mencampurkan presipitasi logam Cu-Zn dengan penyangga. Logam penyangga ini disuspensikan di dalam air dan kemudian diaduk serta didiamkan beberapa lama. Ini bertujuan agar katalis sintesis metanol yang dihasilkan dapat masuk ke dalam rongga-rongga penyangga, dan terdispersi dengan baik di permukaan penyangga. Kemudian pengeringan (*drying*) dan kalsinasi. Pengeringan bertujuan untuk menghilangkan sejumlah besar air yang terdapat dalam katalis. Kandungan air yang terdapat dalam katalis dapat berakibat pada luas permukaan dan volume pori pada katalis. Kalsinasi adalah perlakuan panas selanjutnya setelah pengeringan. Dalam kalsinasi, hal yang terjadi adalah menghilangkan secara kimia ikatan air dan CO_2 , mengubah distribusi ukuran pori, menghasilkan fase aktif, mengkondisikan permukaan, dan stabilisasi dari sifat mekanik.

Hasil yang didapatkan pada preparasi katalis dengan metode ini adalah:

Tabel 4. 1 Berat katalis yang dihasilkan

Katalis	Variasi	Berat Teoritis	Berat yang didapatkan
Cu-Zn/ γ -Al ₂ O ₃	Komposisi 50:50, pH=7	18 gram	18.68 gram
	Komposisi 60:40, pH=7	18 gram	19.02 gram
	Komposisi 70:30, pH=7	12 gram	13.02 gram
	Komposisi 60:40, pH=6	9 gram	9 gram
	Komposisi 60:40, pH=8	18 gram	18.78 gram

Hasil yang telah didapatkan, berat aktual dari katalis Cu-Zn/ γ -Al₂O₃ berbeda dengan berat teoritisnya. Ini dikarenakan komposisi yang berada dalam katalis tidak hanya logam tembaga, zink, dan γ -Al₂O₃ namun senyawa yang terbentuk adalah CuO dan ZnO, serta terdapat beberapa pengotor-pengotor yang dapat dilihat dalam analisis karakterisasi katalis *X-Ray Fluorescence (XRF)*.

4.1.2. Preparasi Katalis dengan Metode Sol-Gel Impregnasi

Metode sol gel impregnasi yang digunakan merupakan metode sol gel yang dikembangkan. Keuntungan dari metode ini dibandingkan dengan metode lainnya adalah antara komposisi aktual dan komposisi teoritisnya hampir sama (tidak banyak berbeda). Selain itu selektivitas dari CO₂ sebagai produk yang tidak diinginkan dalam katalis dengan metode preparasi sol-gel impregnasi lebih kecil dengan metode ko-presipitasi sedimentasi (Moradi, 2006).

Pada metode ini, prekursor logam dilarutkan dalam solven (pelarut). Selanjutnya γ -Al₂O₃ diimpregnasi ke dalam larutan logam. Dan dilakukan penambahan larutan sehingga sol dari logam berubah menjadi gel. Gel yang dihasilkan kemudian dievaporasi, sehingga alkohol yang terdapat dalam larutan hilang. Kemudian dikeringkan dan dikalsinasi. Pada metode ini, derajat kristalinitas, ukuran partikel dan komposisi kimia dari gel bergantung kepada suhu, kecepatan presipitasi, pH akhir larutan, komposisi ion, konsentrasi larutan ion, dan waktu tunggu.

Dari hasil preparasi yang dilakukan, berat teoritis sol-gel impregnasi adalah 18 gram dan didapatkan berat aktual dari katalis adalah sebesar 18.28 gram. Ini dikarenakan terdapat persen pengotor yang masih tersisa dari katalis ini dan senyawa yang terbentuk dalam katalis ini adalah senyawa CuO dan ZnO.

4.2. Karakterisasi Katalis

4.2.1. Analisis XRF (*X-Ray Florescence*)

Hasil analisis *X-Ray fluorescence* dari katalis yang digunakan adalah:

- a. Katalis variasi komposisi dengan metode ko-presipitasi sedimentasi.

Komposisi yang divariasikan adalah komposisi dari katalis sintesis metanol. Variasi komposisi yang digunakan adalah perbandingan Cu: Zn: γ -Al₂O₃ sebesar 33:33:33; 40:27:33; dan 47:20:33. Berikut adalah data komposisi katalis yang dihasilkan:

Tabel 4. 2 Hasil XRF metode ko-presipitasi sedimentasi dengan variasi komposisi

Senyawa	Komposisi katalis (% berat)					
	33:33:33		40:27:33		47:20:33	
	Teoritis	Hasil	Teoritis	Hasil	Teoritis	Hasil
Al ₂ O ₃	33.33	23.1137	33.33	28.0267	33.33	25.1889
Na ₂ O	-	3.2355	-	-	-	-
TiO ₂	-	0.1022	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	-	0.2032	-	0.7860	-	0.6948
CuO	33.33	36.9470	40	44.1293	46.67	52.4802
ZnO	33.33	35.9814	26.67	26.8359	20	21.1745
Pb ₂ O ₃	-	0.4169	-	-	-	-
CaO	-	-	-	0.2220	-	0.3782

Berdasarkan hasil analisis XRF, maka dapat diketahui bahwa komposisi yang terdapat dalam katalis dengan metode ko-presipitasi sedimentasi tidak sama dengan komposisi teoritis.

Pada katalis Cu-Zn/ γ -Al₂O₃ dengan perbandingan 33:33:33 dapat diketahui bahwa di dalam katalis tersebut terdapat senyawa Na₂O, ini diakibatkan karena pada saat pencucian yang kurang sempurna dalam tahap preparasi katalis. Senyawa ini disebabkan oleh zat pemercepat pengendapan yang digunakan yaitu Na₂CO₃. Senyawa Na₂O ini akan mengakibatkan deaktivasi katalis yang cepat, sehingga katalis yang dihasilkan memiliki stabilitas yang kurang baik. Sedangkan zat-zat pengotor lainnya terdapat dalam persentasi berat yang cukup kecil. Ini dapat disebabkan oleh prekursor dari logam yang digunakan sehingga terdapat zat-zat pengotor (*impurities*) yang timbul dalam katalis. Selain itu senyawa Fe₂O₃ disebabkan oleh adanya reruntuhan karat yang timbul dalam *furnace*.

Selain itu, pada komposisi 33:33:33; 40:27:33; dan 47:20:33, γ -Al₂O₃ yang terdapat dalam katalis tidak sebanyak yang terdapat pada teoritis, ini dapat dikarenakan adanya γ -Al₂O₃ yang terbuang saat pencucian atau saat penyaringan. Ini menyebabkan persen komposisi logam yang lain bertambah. Namun, pada logam Cu:Zn, maka akan didapatkan komposisi yang mendekati dengan komposisi teoritis.

b. Katalis variasi pH dengan metode ko-presipitasi sedimentasi.

Variasi pH, akan mengakibatkan perbedaan dalam komposisi dan ukuran dari partikel katalis. Katalis yang diproduksi dalam kondisi asam pada awal dari presipitasi maka kandungan logam tembaga yang terendapkan lebih banyak dibandingkan dengan logam zink. Sedangkan pada pH yang lebih basa, maka larutan logam yang lebih banyak terendapkan adalah logam Zn dibandingkan dengan logam Cu. (Twigg, 1989)

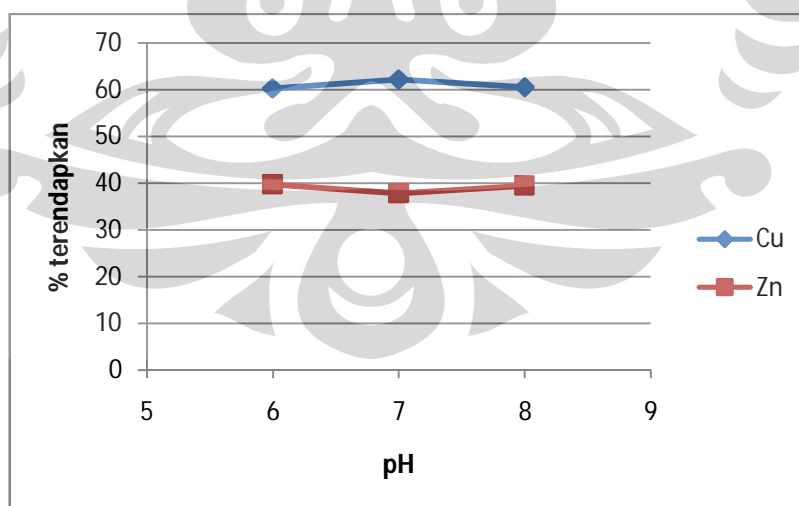
Berikut adalah hasil analisis dari katalis dengan variasi pH:

Tabel 4. 3 Hasil XRF metode ko-presipitasi sedimentasi dengan variasi pH

Senyawa	Komposisi katalis (% berat)			
	Teoritis	pH = 6	pH = 7	pH = 8
Al ₂ O ₃	33.33	22.7562	28.0267	15.6367
Na ₂ O	-	2.8118	-	-
NiO	-	-	-	0.0636
Fe ₂ O ₃	-	0.1516	0.7860	0.3031
CuO	40	44.5719	44.1293	50.7226
ZnO	26.67	29.3396	26.8359	33.1217
CaO	-	-	0.2220	0.1523
SnO ₂	-	0.3690	-	-

Berdasarkan hasil XRF, dapat diketahui bahwa dengan menggunakan pH 6-7, maka tidak terdapat perubahan yang signifikan, namun untuk persen berat dari katalis dengan pH=7, jumlah logam Cu yang terendapkan lebih banyak.

Dengan komposisi katalis sebesar 40:27:33, jika dibuat grafik antara pH dan persen komposisi, maka akan didapatkan grafik:

**Gambar 4. 1 Perbandingan persentase yang terendapkan terhadap pH**

Dari grafik tersebut dapat diketahui bahwa pada proses kopresipitasi, pada pH 6,7, dan 8, tidak terjadi perubahan yang cukup signifikan. Hanya pH 7,

persen logam Cu yang terendapkan lebih banyak dibanding dengan persen Cu pada pH 6 dan 8. Sehingga perbedaan pH yang dilakukan, tidak terlalu berpengaruh dalam komposisi yang didapatkan.

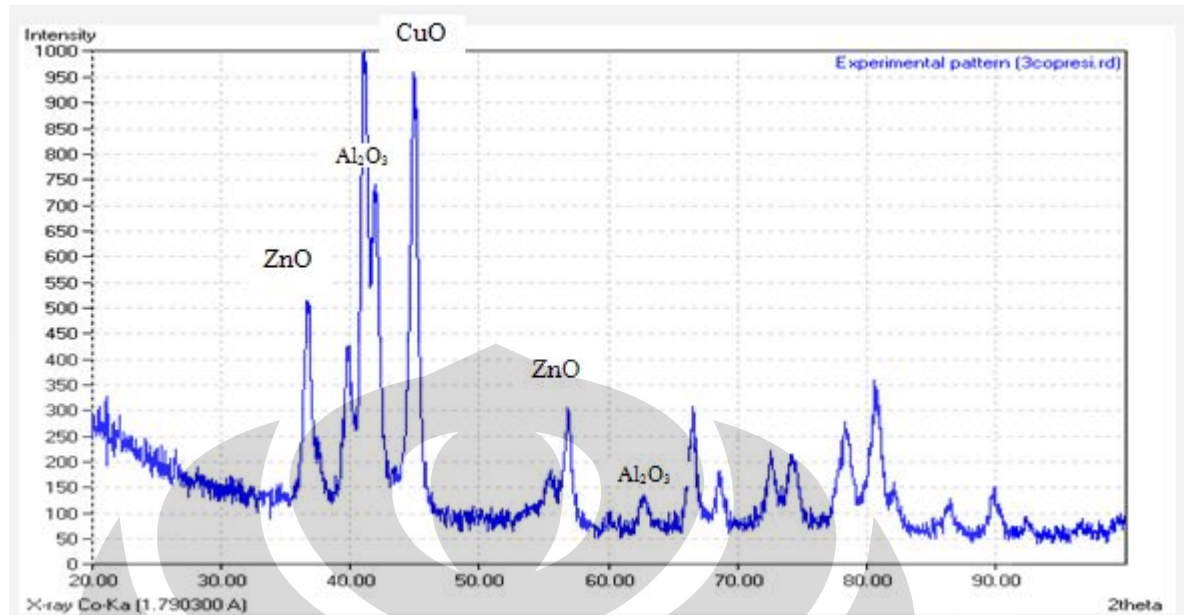
- c. Katalis dengan metode sol-gel impregnasi.

Tabel 4. 4 Hasil XRF katalis dengan metode sol-gel impregnasi

Senyawa	% komposisi	
	Teoritis	Nyata
Al ₂ O ₃	33.33	12.3662
Na ₂ O	-	3.8475
NiO	-	0.4823
Fe ₂ O ₃	-	0.1599
CuO	40	50.2076
ZnO	26.67	32.7430

Berdasarkan hasil XRF, didapatkan bahwa dengan metode ini komposisi yang didapatkan tidak sama dengan komposisi teoritisnya, terutama pada γ -Al₂O₃, persentase komposisi γ -Al₂O₃ yang didapatkan pada katalis jauh lebih kecil. Ini dapat dikarenakan γ -Al₂O₃ yang digunakan tidak terimpregnasi sempurna di dalam katalis.

4.2.2. Analisis XRD (*X-Ray Diffraction*)

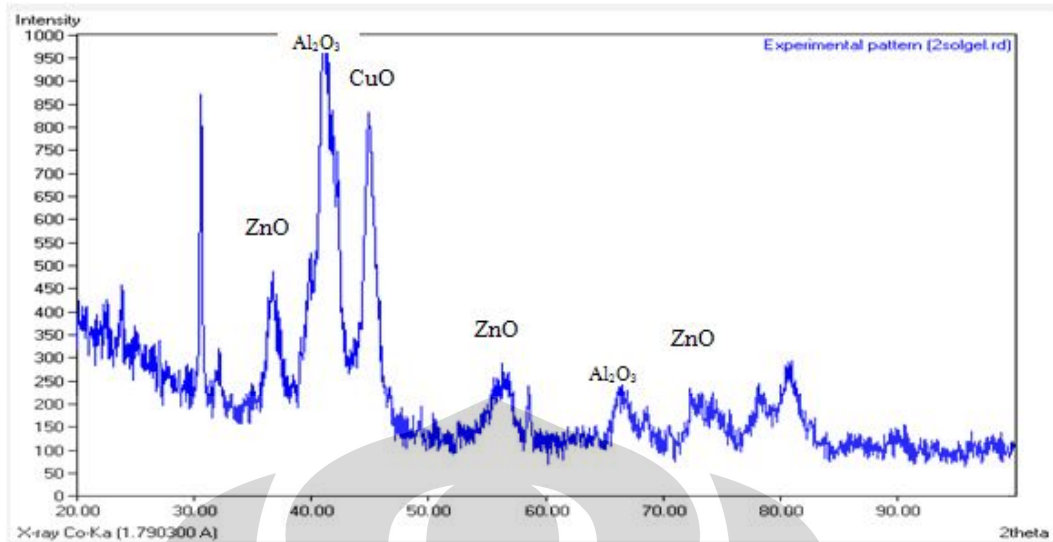


Gambar 4. 2 Hasil XRD Cu-Zn- γ -Al₂O₃ dengan metode ko-presipitasi sedimentasi

Dari hasil analisis XRD yang dilakukan maka didapatkan:

Tabel 4. 5 Data hasil XRD metode ko-presipitasi sedimentasi

Senyawa	Angle [$^{\circ}2\theta$]	Peak Width [$^{\circ}2\theta$]	Peak int [counts]
ZnO	36.830	0.280	108
	56.875	0.200	62
CuO	45.150	0.520	202
Al ₂ O ₃	41.035	0.200	246
	62.730	0.640	16



Gambar 4. 3 Hasil XRD Cu-Zn- γ -Al₂O₃ dengan metode sol-gel impregnasi

Dari hasil analisis XRD yang dilakukan maka didapatkan:

Tabel 4. 6 Data hasil XRD metode sol-gel impregnasi

Senyawa	Angle [$^{\circ}2\theta$]	Peak Width [$^{\circ}2\theta$]	Peak int [counts]
ZnO	36.595	0.800	45
	56.925	0.960	13
	78.320	0.640	10
CuO	44.900	0.200	119
Al ₂ O ₃	41.030	0.400	132
	68.510	0.480	8

Dari gambar 4.2 - 4.3, Cu-Zn- γ -Al₂O₃ dengan metode ko-presipitasi sedimentasi dan sol-gel impregnasi memiliki tingkat kristalinitas yang cukup baik. Peak ZnO terdapat pada $2\theta \approx 36$ sedangkan peak CuO terdapat di $2\theta \approx 45$.

Dari hasil karakterisasi XRD, didapatkan ukuran kristal dari partikel katalis. Berdasarkan perhitungan, maka didapatkan nilai ukuran partikel katalis dari masing-masing katalis adalah:

Tabel 4. 7 Ukuran kristal dari partikel katalis

Senyawa	Ukuran Kristal (nm)	
	Metode Ko-Presipitasi Sedimentasi	Metode Sol-Gel Impregnasi
CuO	57,39436	42,99919
ZnO	83,64473	41,82237

Berdasarkan hasil perhitungan ukuran partikel katalis, dapat diketahui bahwa katalis yang didapatkan memiliki ukuran yang rendah, yaitu berkisar antara 10-50 nm. Hal ini menandakan bahwa suhu kalsinasi yang digunakan merupakan suhu kalsinasi yang belum menyebabkan terjadinya sintering parsial pada katalis. Katalis dengan metode sol-gel impregnasi memiliki ukuran kristal CuO yang lebih besar dibanding dengan metode ko-presipitasi sedimentasi. Pada metode sol-gel impregnasi, hal yang mempengaruhi ukuran partikel katalis antara lain adalah temperatur, laju pengendapan, pH akhir, komposisi ion, konsentrasi larutan awal, dan waktu pengadukan (Brinker, 1990).

Ukuran kristal yang didapatkan merupakan ukuran kristal yang rendah. Karena ukuran kristal CuO yang dihasilkan dengan metode sol-gel impregnasi berkisar antara 70-82 nm (Moradi, 2006), sedangkan untuk metode ko-presipitasi sedimentasi sebesar 220 nm (Moradi, 2006).

4.2.3. Analisis BET (*Brunauer-Emmet-Teller*)

Hasil BET untuk katalis dengan pH 7 dan pH 8 adalah:

Tabel 4. 8 Hasil BET dari katalis dengan pH 7 dan pH 8

	Cu-Zn/ γ -Al ₂ O ₃ (pH 7)	Cu-Zn/ γ -Al ₂ O ₃ (pH 8)
Luas Permukaan (m ² /g)	60,99	7,99
Volume Pori (cc/g)	0,02836	0,003882
Ukuran Pori ()	103,9	110

Dari hasil BET, luas permukaan dengan pH 7 lebih besar dibandingkan dengan pH 6. Volume pori yang dihasilkan, dengan pH 7

memiliki volume lebih besar dibandingkan dengan katalis pH 8. Hal ini yang menyebabkan luas permukaan dari kedua katalis berbeda. Karena γ - Al_2O_3 merupakan senyawa yang berpori, maka senyawa yang memiliki pori lebih banyak, maka akan menghasilkan luas permukaan yang besar. Luas permukaan yang kecil juga dapat disebabkan oleh partikel Cu-Zn yang terendapkan memiliki ukuran partikel yang lebih besar.

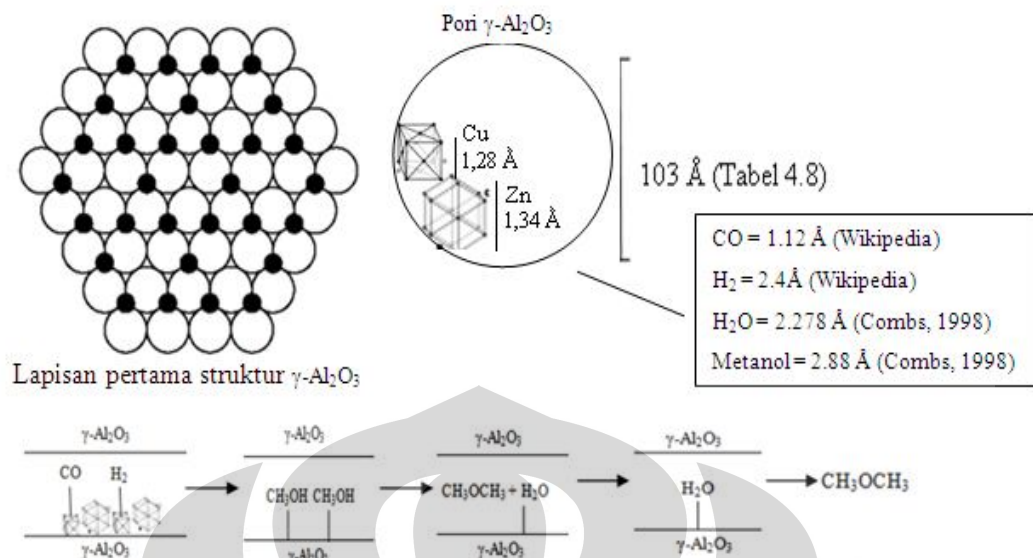
Ukuran pori yang dihasilkan cukup besar jika dibandingkan dengan ukuran pori air yaitu sebesar 2.278 Å, sehingga air dapat terperangkap masuk ke dalam γ - Al_2O_3 yang bertindak sebagai katalis dehidrasi metanol, yaitu katalis penyerap air.

4.3. Uji Aktivitas Katalis

Pada uji aktivitas katalis, reaktor yang digunakan adalah reaktor jenis *fixed bed*, dengan reaktan yang berupa campuran gas karbon monoksida dan hidrogen. Dengan kondisi operasi pada suhu 220°C dan tekanan 20 bar.

Pada uji aktivitas katalis, dilakukan beberapa tahap sebelum reaksi. Tahapan-tahapan itu antara lain adalah uji kebocoran dari reaktor dan pipa-pipa gas, proses reduksi katalis, purging dengan gas nitrogen yang bertujuan untuk menghilangkan sisa-sisa gas hidrogen dalam reaktor, dan selanjutnya dilakukan reaksi pada kondisi operasi yang optimum.

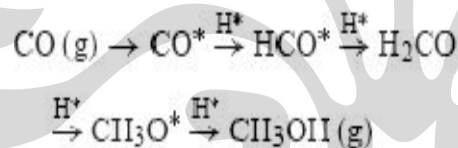
Reaksi dari sintesis langsung dimetil eter ini tidak hanya tergantung pada kondisi termodinamika, tetapi juga tergantung kepada faktor kinetik dan aktivitas katalis yang digunakan. Pada suhu 220°C merupakan suhu optimal yang digunakan dikarenakan pada suhu 240°C berdasarkan hasil analisis termodinamika, selektivitas dari dimetil eter menurun. Sedangkan untuk tekanan, berdasarkan hasil termodinamika ketika tekanan lebih rendah dari 20 bar, maka konversi secara tajam naik dengan kenaikan tekanan operasi sampai 20 bar, namun pada saat tekanan di atas 20 bar, maka kurva konversi kesetimbangan menjadi datar (Shi, 1996).



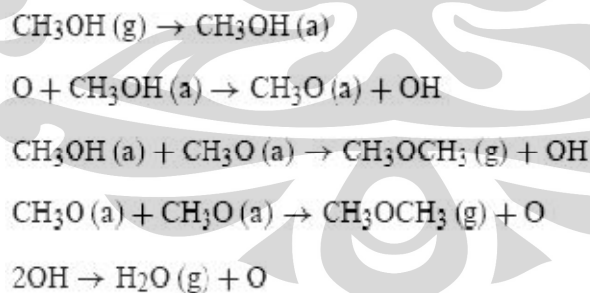
Gambar 4. 4 Mekanisme sintesis dimetil eter pada katalis Cu-Zn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Dalam reaksi sintesis dimetil eter menggunakan katalis hibrida mengandung dua reaksi berurutan, reaksi itu adalah:

- Sintesis Metanol:



- Dehidrasi Metanol:

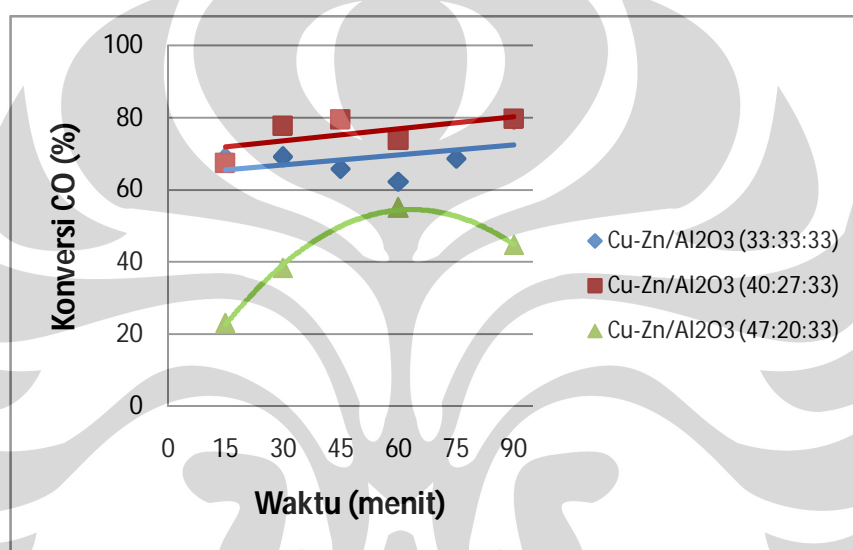


Dalam hal ini, “*” menunjukkan sisi aktif permukaan sintesis metanol, ‘O’ adalah oksigen permukaan yang dibentuk oleh dehidrasi hidroksil dan ‘a’ adalah sisi asam katalis dehidrasi metanol. Pada katalis bifungsi terdapat kontak yang lebih dekat sehingga transformasi dari CH₃O diadsorpsi pada “*” berpindah tempat secara langsung ke sisi ‘a’ tanpa pembentukan CH₃OH (g), karena hidrogenasi dari CH₃O* menjadi metanol merupakan langkah yang paling lambat dalam proses sintesis dimetil eter. Selain itu, kesempatan CH₃O* untuk bereaksi

dengan CH_3OH (a) atau CH_3O (a) lebih besar sehingga laju reaksi dari pembentukan dimetil eter akan naik (Sun, 2003).

4.3.1. Katalis Ko-presipitasi Sedimentasi dengan Variasi Komposisi

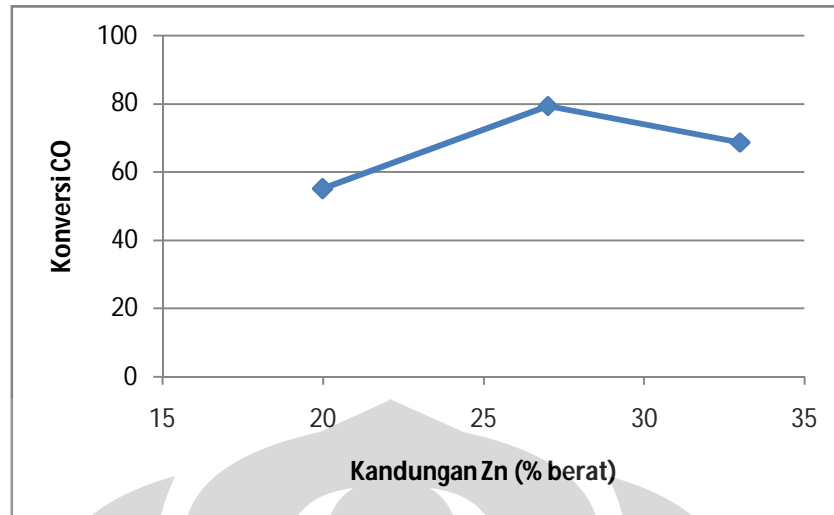
Salah satu variasi yang digunakan dalam penelitian ini adalah variasi komposisi dari katalis sintesis metanol. Variasi komposisi yang digunakan adalah perbandingan 33:33:33; 40:27:33; dan 47:20:33. Hasil penelitian dari variasi komposisi ini adalah:



Gambar 4. 5 Konversi gas karbon monoksida pada variasi komposisi katalis

Hasil penelitian menunjukkan, konversi optimum terdapat pada katalis dengan komposisi 40:27:33. Hal ini dipengaruhi oleh kandungan katalis sintesis metanol, yaitu Cu dan Zn. Berdasarkan penelitian dari peneliti lain, kandungan ZnO memperbesar konversi karbon dioksida dan menaikkan selektivitas dari dimetil eter (Jia, 2002). Namun dalam hal ini, komposisi Cu:Zn: γ -Al₂O₃ optimum pada 40:27:33. Dalam katalis ini, Cu bertindak sebagai sisi aktif dari katalis dan Zn bertindak sebagai promotor dari katalis. Zn berfungsi untuk menjaga sisi aktif dari katalis yaitu Cu sehingga tidak mudah terjadi *sintering* dan dapat mendeaktivasi katalis, yaitu menurunkan aktivitas dari katalis.

Grafik yang menunjukkan konversi karbon monoksida dan perubahan kandungan Zn adalah:

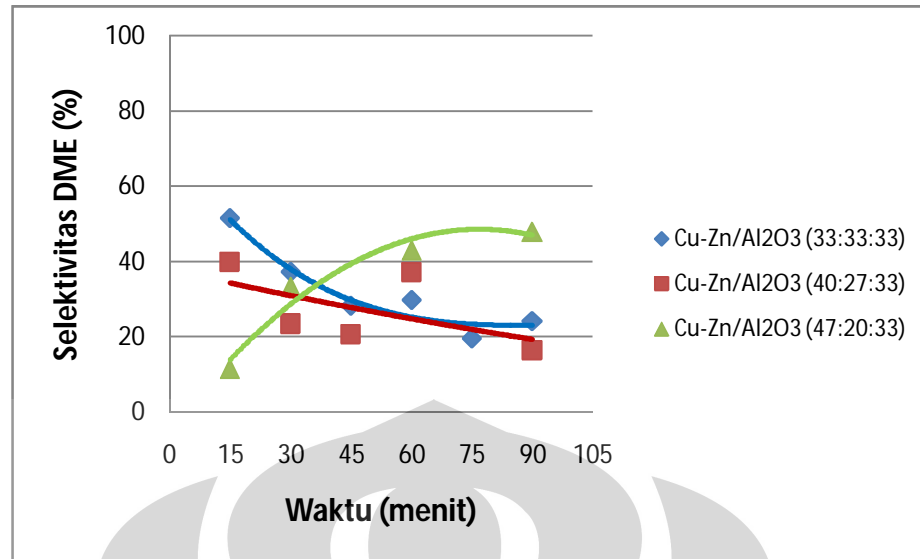


Gambar 4. 6 Konversi CO pada variasi kandungan Zn

Dapat dilihat bahwa katalis dengan konversi optimum adalah katalis dengan kandungan Zn sebesar 27 % berat. Jika kandungan Zn dalam katalis terlalu sedikit, seperti ditunjukkan oleh katalis Cu:Zn: γ -Al₂O₃ dengan komposisi 47:20:33, maka konversi akan kecil dan cepat mengalami deaktivasi katalis karena logam Cu sebagai inti aktif akan mengalami penurunan luas permukaan akibat *sintering*. Namun, apabila kandungan Zn yang terdapat dalam katalis lebih banyak dari 27% maka jumlah Cu yang bekerja sebagai inti aktif akan lebih sedikit sehingga aktivitas katalis akan rendah.

Dalam hal ini, konversi CO tidak bergantung kepada sifat asam dari komponen dehidrasi, jika katalis dehidrasi metanol sangat aktif, maka laju dari pembentukan metanol jauh lebih kecil dari laju dehidrasi metanol. Oleh karena itu, konversi CO untuk hal ini, ditentukan oleh komposisi katalis sintesis metanol yang digunakan. Karena konversi yang dihasilkan cukup tinggi, yaitu 80%, maka dapat disimpulkan bahwa katalis sintesis metanol yang digunakan merupakan katalis yang cukup baik.

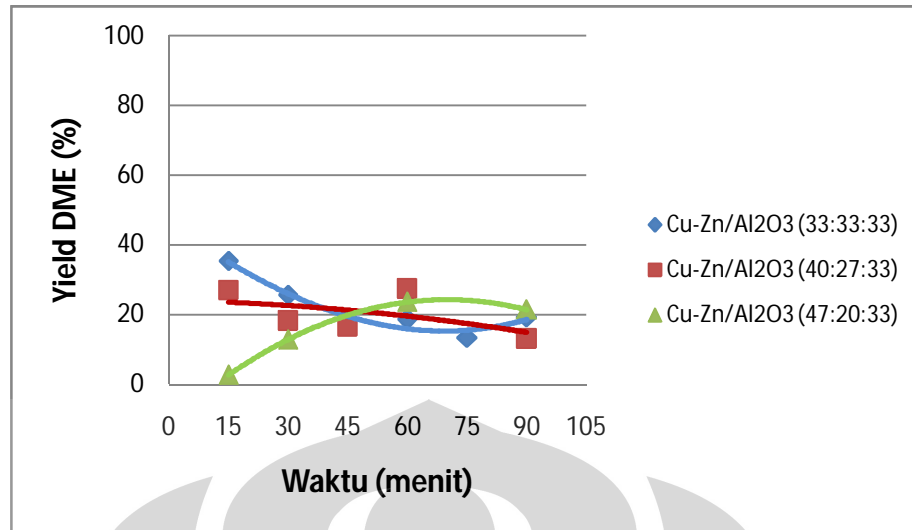
Sedangkan selektivitas dan yield dari katalis dengan variasi komposisi ini adalah:



Gambar 4. 7 Seletivitas dimetil eter pada variasi komposisi katalis

Selektivitas yang dihasilkan dari grafik ini menunjukkan bahwa selektivitas dimetil eter mencapai optimum, yaitu pada 50% untuk perbandingan 47:20:33. Ini dikarenakan katalis γ -Al₂O₃ yang digunakan, sisi aktifnya lebih besar dibanding dengan komposisi 33:33:33 dan 40:27:33, sehingga reaksi menuju dehidrasi metanol lebih baik dibandingkan dengan reaksi dari gas sintesis menuju metanol. Sisi aktif yang dihasilkan lebih besar dikarenakan logam Cu yang terendapkan lebih banyak dibanding dengan Zn, karena logam Cu lebih kecil ukurannya dibanding dengan Zn, maka sisi aktif γ -Al₂O₃ lebih besar yang tidak tertutupi oleh katalis sintesis metanol.

Pada reaksi pembentukan langsung dimetil eter dari gas sintesis, terdapat dua tahap reaksi, yaitu antara lain adalah pembentukan metanol dan selanjutnya pembentukan dimetil eter. Pada penelitian ini, katalis yang digunakan untuk pembentukan metanol adalah katalis Cu-Zn, sedangkan katalis yang digunakan untuk pembentukan dimetil eter dari metanol adalah katalis γ -Al₂O₃. Karena konversi yang dihasilkan besar namun selektivitas terhadap dimetil eter yang kecil, maka dapat disimpulkan bahwa katalis pembentukan metanol yang dihasilkan cukup aktif, namun katalis dehidrasi metanol yang digunakan memiliki aktivitas yang rendah.

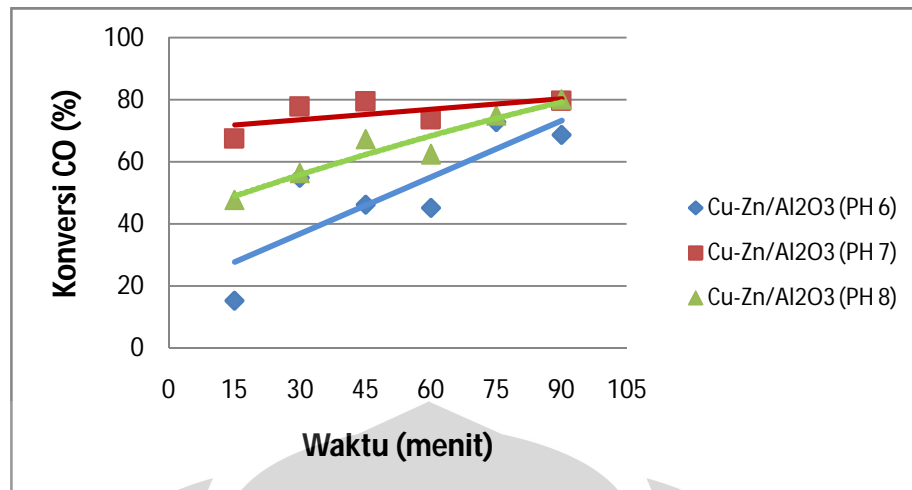


Gambar 4. 8 Yield dimetil eter pada variasi komposisi katalis

Untuk yield dimetil eter yang dihasilkan, maka dapat dilihat bahwa katalis dengan komposisi 47:20:33 memiliki yield yang baik dalam pembentukan dimetil eter karena katalis yang digunakan memiliki selektivitas yang baik sampai menit ke-90. Sedangkan katalis dengan komposisi 33:33:33 dan 40:27:33 mengalami penurunan dalam yield dimetil eter, dikarenakan selektivitas dari katalis ini menurun seiring dengan berjalannya waktu reaksi.

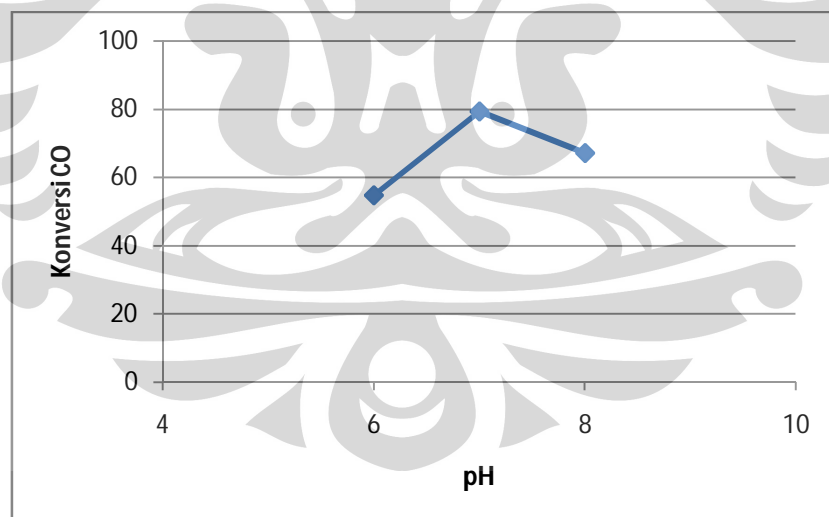
4.3.2. Katalis Ko-presipitasi Sedimentasi dengan variasi pH

Pada penelitian ini, dilakukan variasi terhadap metode ko-presipitasi sedimentasi pada faktor pH. pH dapat mempengaruhi kinerja katalis. Berdasarkan hasil penelitian, pH yang terbaik adalah pH 7. Seperti ditunjukkan pada hasil penelitian di bawah ini:



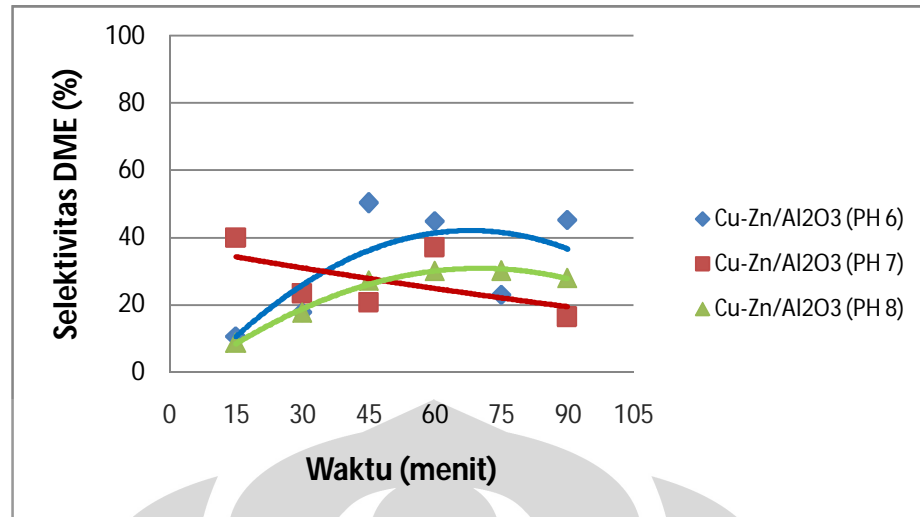
Gambar 4. 9 Konversi gas karbon monoksida pada variasi pH

Karena pada pH tersebut persen Cu dan Zn yang terendapkan merupakan persen yang optimum, sehingga banyaknya Cu yang terendapkan akan lebih banyak dibanding dengan pH 6 dan pH 8, hal ini dapat dilihat pada tabel 4.3. Sehingga aktivitas katalis pada logam Cu dan Zn untuk mengkonversi karbon monoksida tinggi untuk membentuk metanol. Jika berdasarkan grafik perubahan pH terhadap konversi, maka:



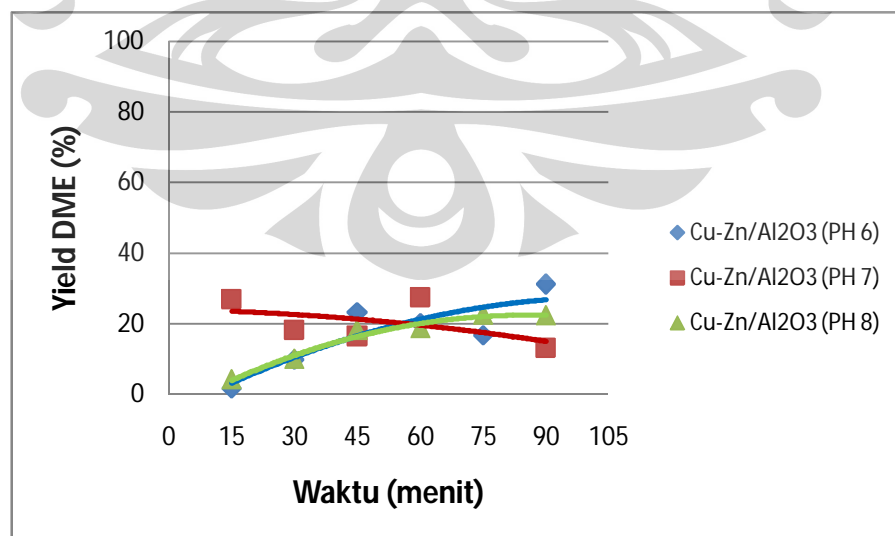
Gambar 4. 10 Konversi CO terhadap perubahan pH pengendapan

Sedangkan untuk pembentukan dimetil eter dari metanol, ditentukan oleh katalis γ -Al₂O₃.



Gambar 4. 11 Selektivitas dimetil ether pada variasi pH

Untuk selektivitas terhadap DME, katalis dengan pH 6 merupakan katalis dengan selektivitas yang terbaik karena memiliki selektivitas yang baik seperti terlihat pada gambar 4.11. Ini terjadi berdasarkan hasil XRF yang dihasilkan pada tabel 4.3 yang menunjukkan bahwa γ -Al₂O₃ yang terdapat dalam katalis, terbanyak pada pH 7 dan pH 6. Namun pada pH 7, selektivitas dimetil eter mengalami penurunan seiring dengan berjalannya waktu. Ini dapat disebabkan karena adanya deaktivasi katalis dehidrasi metanol pada katalis dengan pH 7.



Gambar 4. 12 Yield dimetil ether pada variasi pH

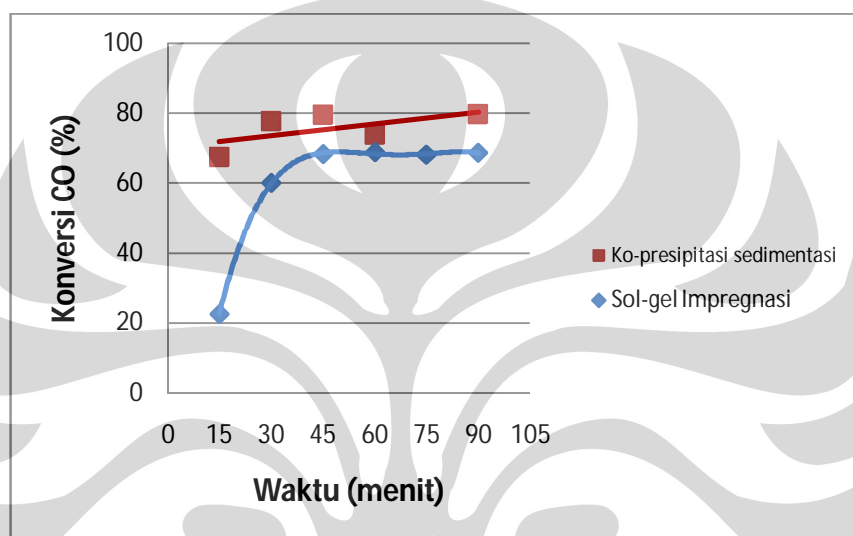
Untuk yield dimetil eter, katalis yang baik didapatkan pada katalis dengan pH 6. Walaupun konversi karbon monoksida yang dihasilkan lebih kecil, namun selektivitas terhadap dimetil eter yang dihasilkan lebih besar. Dalam hal ini, dapat disimpulkan bahwa katalis dehidrasi metanol yang dihasilkan bekerja dengan baik, mengkonversi metanol menjadi dimetil eter, walaupun konversi dari sintesis gas menjadi metanol kurang baik.

4.3.1. Perbandingan Metode Preparasi Katalis

Pada penelitian ini dilakukan perbandingan antara metode ko-presipitasi sedimentasi dan sol-gel impregnasi. Dari hasil penelitian, didapatkan bahwa katalis yang terbaik konversi karbon monoksida adalah katalis dengan metode ko-presipitasi sedimentasi. Ini dikarenakan pada metode sol-gel impregnasi terdapat banyak faktor yang mempengaruhi, terutama dalam pembantuan sol menjadi gel. Sehingga sangat menentukan terhadap katalis yang dihasilkan. Namun dalam segi konversi karbon monoksida, katalis ini tidak berbeda jauh dengan katalis yang dipreparasi dengan metode ko-presipitasi sedimentasi. Katalis dengan metode ko-presipitasi sedimentasi memiliki konversi sebesar 80%, namun katalis dengan metode sol-gel impregnasi memiliki konversi sebesar 70%. Hal ini berbeda dengan hasil dari peneliti lain yang menunjukkan bahwa konversi CO yang dihasilkan cukup rendah, yaitu dengan menggunakan metode sol-gel impregnasi sebesar 40,90 % dan metode ko-presipitasi sedimentasi sebesar 20.34% (Moradi, 2006). Perbedaan ini dikarenakan terdapat perbedaan komposisi jenis reaktor yang digunakan dalam penelitian.

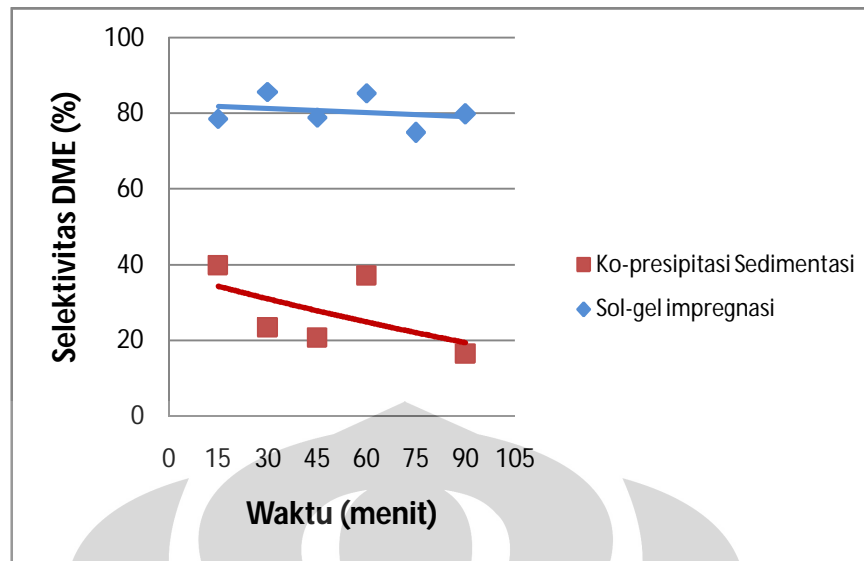
Berdasarkan hasil XRD, diketahui bahwa antara katalis dengan metode ko-presipitasi sedimentasi dan sol-gel impregnasi memiliki ukuran partikel katalis tidak jauh berbeda seperti terlihat pada tabel 4.7. Sehingga konversi karbon monoksida yang terjadi memiliki nilai yang tidak jauh berbeda. Semakin rendah ukuran kristal dari katalis, maka aktivitas katalis akan semakin baik. karena ukuran kristal yang rendah akan memperlambat terjadinya *sintering*. Jika dilihat gambar 4.13, konversi dengan katalis

metode ko-presipitasi sedimentasi lebih besar karena berdasarkan hasil XRF metode ko-presipitasi sedimentasi dengan komposisi 40:27:33 dan pH 7, dapat dilihat pada tabel 4.3, memiliki pengotor yang lebih sedikit dibandingkan dengan metode sol gel impregnasi, hasil XRF dapat dilihat pada tabel 4.4. Pengotor ini dapat mempengaruhi aktivitas kinerja dari katalis. Sehingga konversi katalis dengan metode ko-presipitasi sedimentasi lebih besar dibandingkan dengan metode sol-gel impregnasi.



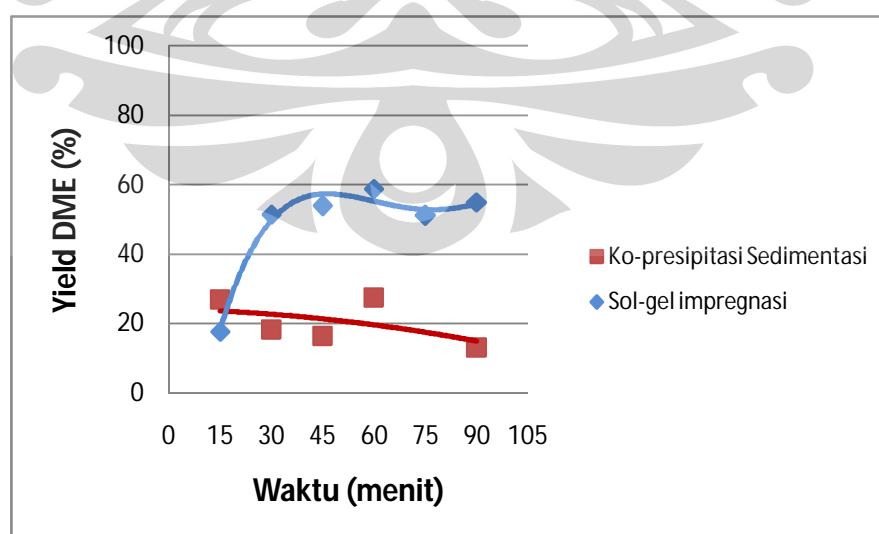
Gambar 4. 13 Konversi gas karbon monoksida pada variasi metode

Dalam hal selektivitas, katalis dengan metode sol-gel impregnasi memiliki selektivitas yang cukup baik. Hal ini sesuai dengan hasil yang didapatkan oleh Moradi, 2006. Selektivitas yang dihasilkan cukup besar karena selektivitas terhadap produk yang tidak diinginkan lebih sedikit. Selain itu, katalis dehidrasi metanol yang digunakan cukup aktif, sehingga dapat secara efektif dan selektif mengubah metanol yang terbentuk menjadi dimetil eter. Sehingga reaksi katalis dapat berlangsung secara sinergis.



Gambar 4. 14 Seletivitas dimetil ether pada variasi metode

Untuk yield dari dimetil eter katalis dengan metode sol-gel impregnasi memiliki yield yang lebih besar dikarenakan aktivitas yang baik dari katalis sintesis yang aktif mengubah gas sintesis menjadi metanol, dan selanjutnya mengubahnya ke dimetil eter sehingga katalis ini menghasilkan dimetil eter yang lebih banyak dibandingkan dengan metode ko-presipitasi sedimentasi, sampai pada akhir menit ke-90 mengalami penurunan selektivitas. Ini dapat diartikan bahwa katalis yang digunakan selain memiliki aktifitas yang baik, juga memiliki stabilitas yang baik.



Gambar 4. 15 Yield dimetil ether pada variasi metode

Beberapa keuntungan metode kopresipitasi sedimentasi adalah pemakaian kelarutan produk garam yang rendah dan kelarutan reaktan yang tinggi, senyawa produk mudah terdekomposisi oleh panas menjadi oksida membentuk partikel kristal berukuran kecil serta pencampuran antara komponen metanol dan komponen dehidrasi metanol lebih homogen. Sedangkan untuk metode sol-gel impregnasi, derajat kristalinitas, ukuran partikel, dan komposisi kimia dari gel dihasilkan secara kritis bergantung pada temperatur, laju pengendapan, pH akhir, komposisi ion, konsentrasi larutan awal, dan waktu pengadukan (Brinker, 1990).



BAB 5

PENUTUP

5.1. Kesimpulan

1. Dimetil eter dapat diproduksi secara langsung dengan gas sintesis dalam reaktor *fixed bed* dengan katalis Cu-Zn/ γ -Al₂O₃.
2. Katalis Cu-Zn/ γ -Al₂O₃ dengan metode sol-gel impregnasi memiliki aktivitas yang lebih baik dibandingkan dengan metode ko-presipitasi sedimentasi.
3. pH yang digunakan untuk pengendapan pada metode ko-presipitasi sedimentasi terbukti mempengaruhi luas permukaan yang dihasilkan dari katalis. Namun tidak mempengaruhi persen senyawa Cu-Zn yang terendapkan.
4. Katalis dengan komposisi katalis sintesis metanol sebesar 70:30 memiliki aktivitas yang terbaik dalam menghasilkan dimetil eter pada metode ko-presipitasi sedimentasi.
5. Ukuran kristal yang dihasilkan dari metode sol-gel impregnasi terbukti memiliki ukuran yang lebih kecil dibandingkan dengan metode ko-presipitasi sedimentasi.

5.2. Saran

1. Perlu dilakukan pengembangan terhadap katalis dehidrasi metanol, sehingga akan didapatkan dimetil eter yang besar.
2. Kondisi operasi dari sintesis dimetil eter dapat dicari kembali agar menjadi kondisi operasi yang optimum.
3. Diperlukan pengujian terhadap stabilitas katalis yang terbaik yang dihasilkan dari uji aktivitas.

DAFTAR PUSTAKA

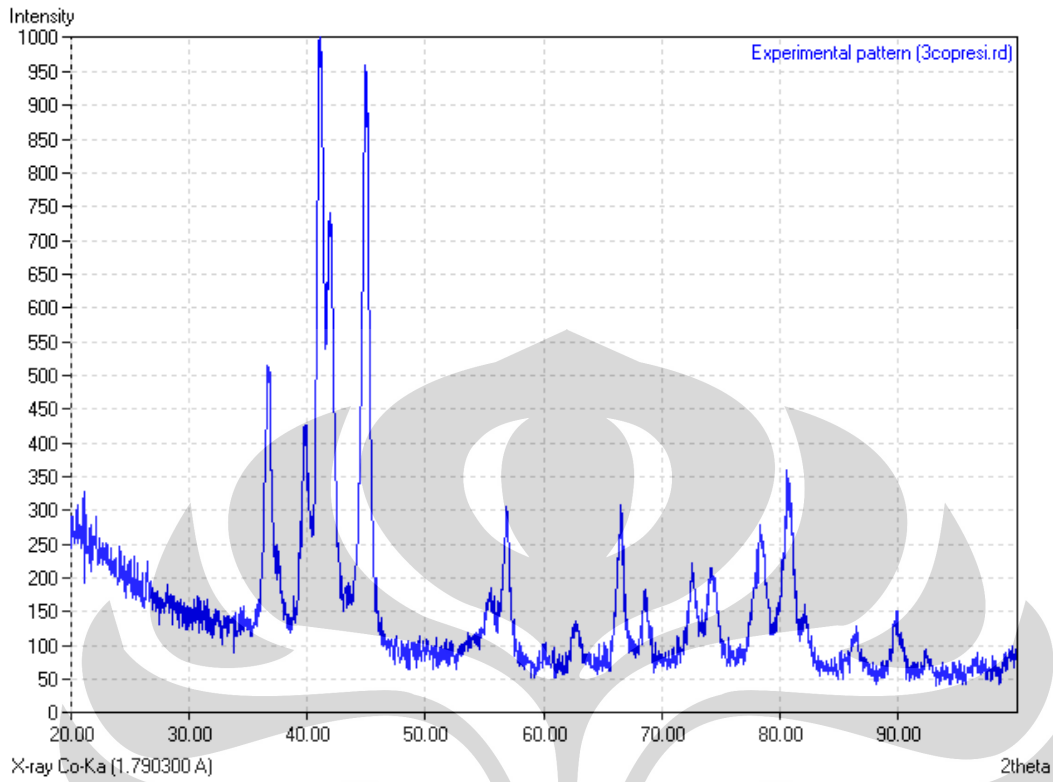
- Ahn, Sung-Hwan, Song-Hyoung Kim, Kwang-Bo Jung, dan Hyun-Sik Hahm. 2007. *Effect of Pressure on Direct Synthesis of DME from Syngas over Metal-pillared Ilerites and Metal/ Metal-pillared Ilerites*. Korean J. 466-470
- Anonim. *Zinc*. Desember 2009.
<<http://wikipedia.org>>
- Anonim. *Copper*. Desember 2009.
<<http://wikipedia.org>>
- Anonim. *Hydrogen*. Desember 2009.
<<http://wikipedia.org>>
- Anonim. *Carbon Monoxide*. Desember 2009.
<<http://wikipedia.org>>
- Beckhoff, B., Kanngießer, B., Langhoff, N., Wedell, R., Wolff, H. 2006. *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. Springer,
- Bond, G. C. 1987. *Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications*. Oxford: Clarendon Press.
- Brinker, C. Jeffrey, George W. Scherer. 1990. *Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. New York: Academic Press Inc.
- Combs, Leon L. 1998. *Charge-Induced Dipole*. Kennesaw state university.
<<http://kennesaw.edu/>>
- Ge, Q., Y. Huang, F. Qiu, dan Fengyan Qiu. 1998. *A New Catalyst for Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Synthesis Gas*. React.Kinet.Catal.Lett. Vol. 63, No.1. 137-142.
- Ge, Q., Y. Huang, F. Qiu, dan S. Li. 1998. *Bifunctional catalysts for conversion of synthesis gas to DME*. Appl. Catal. 167 23-30.
- Hadipour, A dan M. Sohrabi. 2007. *Preparation of Some Bifunctional Catalyst for Direct Conversion of Synthesis Gas to Dimethyl Ether*. Sci.Iran. Vol 14.

- Jia, Meilin, Wenzhao Li, Hengyong Xu, Shoufu Hou, Chunying Yu dan Qingjie Ge. 2002. *The effect of additives on Cu/HZSM-5 catalyst for DME Synthesis*. Catal Lett. Vol.84.
- Ju, Woo Sung. 2004. *Catalytic Reactivity for the Formation of Dimethyl Ether from Synthesis Gas over Hybrid Catalyst*. Elsevier.
- Kim, Ji-Hyun. 2003. *DME synthesis from synthesis gas on the admixed catalysts of Cu/ZnO/Al₂O₃ and ZSM*. Apcata. 37-41.
- Kim, E. J. 2006. *A Reactivity Test of Cu–Zn-Based Catalysts Prepared with Various Precursors and Precipitates for the Direct Synthesis of DME*. Ichem. 84(B6): 469–475.
- Lee, Seung-Ho. 2006. *Direct DME synthesis from syngas over Cu/ZnO based catalyst prepared from various methods: promoters and coprecipitation*. Amsterdam: World Gas Conference.
- Luan, Youshun, Hengyong Xu, Chunying Yu, Wenzhao Li, dan Shoufu Hou. 2007. *In-situ regeneration mechanism of hybrid catalyst in the one-step synthesis of dimethyl ether from syngas*. Catal Lett. Vol 115.
- Mao, Dongsen. 2005. *Highly effective hybrid catalyst for the direct synthesis of dimethyl ether from syngas with magnesium oxide modified HZSM-5 as dehydration component*. Catal.:140-149.
- Mao, Dongsen. 2006. *The direct synthesis of dimethyl ether from syngas over hybrid catalyst with sulfate-modified γ -Al₂O₃ as methanol dehydration component*. molcata:138-144.
- Moradi, G. R. 2006. *Effect of the hybrid catalyst preparation method upon direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas*. Catcom. 8: 598-606.
- Moradi, G.R. 2007. *Comparison of the performance of different hybrid catalyst for direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas*. React. Kinet. Catal. Lett. Vol. 92.
- Ogawa, Takashi, Norio Inoue, Tutomu Shikada, Yotaro Ohno. 2003. *Direct Dimethyl Ether Synthesis*. JNGC: 219-227.
- Richardson, James T. 1989. *Principles of Catalyst Development*. New York: Plenum Press.

- Shi, Ren-Min, Sun Cheng-Lin. 1996. *Development of Catalyst for Synthesizing Dimethyl Ether from Synthesis Gas*. Journal of Natural Gas Chemistry Vol.5 No.4.
- Sun, Kunpeng. 2003. *Direct synthesis of DME over bifunctional catalyst: surface properties and catalytic performance*. Apcata: 243-249.
- Suryanarayana, C., and Norton, M. G.1998. *X-ray Diffraction*,. New York: Plenum Press.
- Teng, Li Hua. 2008. *Attrition resistant catalyst for dimethyl ether synthesis in fluidized-bed reactor*. Jzus 9: 1288-1295.
- Twigg, Martyn V. 1989. *Catalyst Handbook*. Inggris: Butler & Tanner, Frome
- Venugopal, Akula, dan Palgunadi, J. 2008. *Cu-Zn-Cr₂O₃ catalyst for dimethyl ether synthesis: Structure and Activity Relationship*. Catal. Lett. 123:142-149
- Venugopal, Akula. 2009. *Dimethyl Ether synthesis on the admixed catalyst of Cu-Zn-Al-M (M=Ga, La, Y, Zr and γ -Al₂O₃: The role of modifier)*. Molcata.
- Venugopal, Akula. 2009. *Hydrotalcite derived Cu-Zn-Cr catalysts admixed with γ -Al₂O₃ for single step dimethyl ether synthesis from syngas: Influence of hydrothermal treatment*. Cattod-6167.
- Wang, Ligang. 2005. *Research on the acidity of the double function catalyst for DME synthesis from syngas*. Catal. Lett. Vol. 106.
- Xu, M., J.H Lunsford, D.W. Goodman, dan A. Bhattacharyya. 1997. *Synthesis of DME from metanol over solid acid catalysts*. Appl. Catal. 149 289-301.
- Yoo, Kye Sang, Ji-Hyun Kim, Min-Jo Park, Sun Jin Kim. 2007. *Influence of solid acid catalyst on DME production directly from synthesis gas over the admixed catalyst of Cu/ZnO/Al₂O₃ and various SAPO catalyst*. Apcata 57-62.

LAMPIRAN

HASIL XRD KO-PESIPITASI SEDIMENTASI



Sample identification: 3copresi
Data measured at: 11-aug-2009 14:45:00

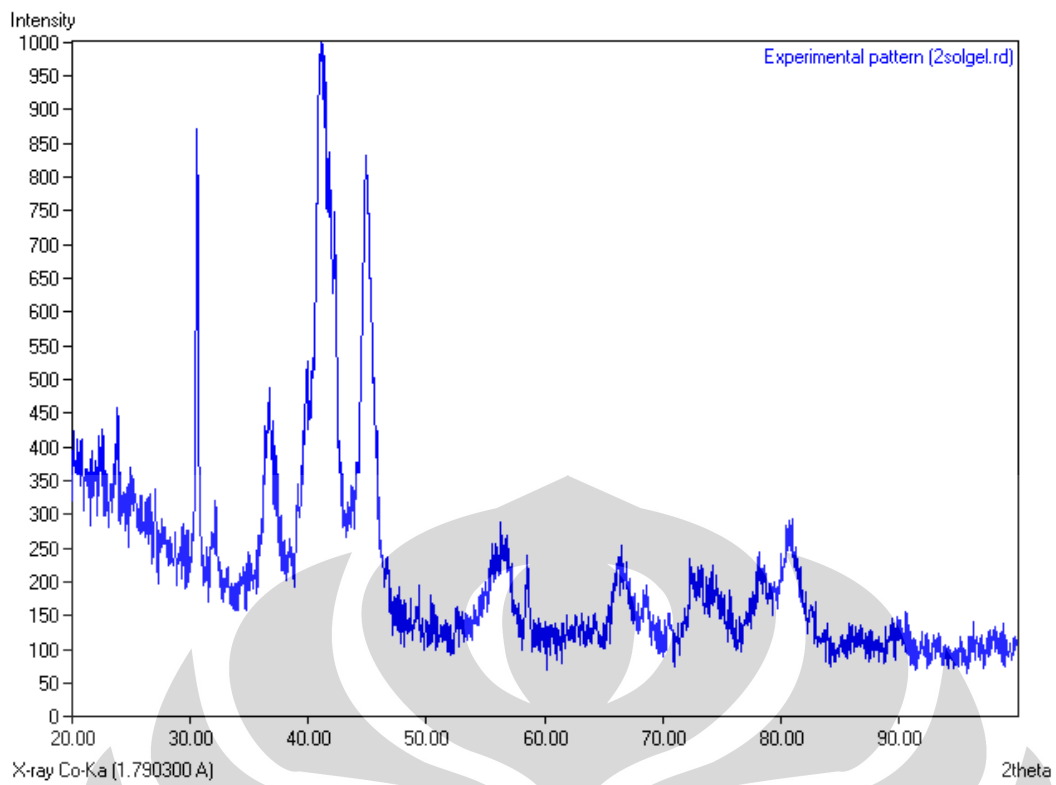
Diffraction type: PW3710 BASED
Tube anode: Co
Generator tension [kV]: 40
Generator current [mA]: 30
Wavelength Alpha1 [Å]: 1.78896
Wavelength Alpha2 [Å]: 1.79285
Intensity ratio (alpha2/alpha1): 0.500
Divergence slit: 1/4°
Receiving slit: 0.2
Monochromator used: NO

Start angle [°2θ]: 20.610
End angle [°2θ]: 99.970
Step size [°2θ]: 0.020
Maximum intensity: 246.4900
Time per step [s]: 0.500
Type of scan: CONTINUOUS

Minimum peak tip width: 0.00
Maximum peak tip width: 1.00
Peak base width: 2.00
Minimum significance: 0.75
Number of peaks: 21

Angle [°2θ]	d-value α1 [Å]	d-value α2 [Å]	Peak width [°2θ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
21.140	4.8762	4.8868	0.060	22	71	9.0	0.83
36.830	2.8316	2.8377	0.280	108	40	43.9	2.14
39.825	2.6263	2.6320	0.400	79	44	32.1	2.90
41.035	2.5521	2.5576	0.200	246	46	100.0	1.66
42.055	2.4929	2.4983	0.240	159	49	64.4	1.37
45.150	2.3300	2.3351	0.520	202	42	81.8	15.83
55.440	1.9230	1.9272	0.480	22	29	9.0	0.79
56.875	1.8784	1.8825	0.200	62	26	25.3	0.77
60.150	1.7849	1.7888	0.960	5	20	2.0	0.87
62.730	1.7185	1.7223	0.640	16	22	6.5	1.66
66.565	1.6300	1.6335	0.640	62	23	25.3	6.24
69.555	1.5882	1.5917	0.320	28	21	11.4	1.23
72.575	1.5114	1.5146	0.560	37	24	15.1	3.66
74.170	1.4814	1.4866	0.400	37	25	15.1	1.13
78.355	1.4159	1.4190	0.480	56	24	22.8	2.05
80.585	1.3832	1.3862	0.320	74	23	30.0	0.88
82.175	1.3610	1.3640	0.480	20	22	8.2	1.52
86.355	1.3072	1.3101	0.640	16	18	6.5	1.81
89.840	1.2668	1.2695	0.400	24	17	9.7	1.18
92.490	1.2384	1.2411	0.640	7	16	2.7	0.95
95.195	1.2113	1.2140	0.120	8	16	3.4	0.76

HASIL XRD SOL-GEL IMPREGNASI



Sample identification: 2solgel

Data measured at: 11-aug-2009 14:11:00

Diffractometer type: PW3710 BASED

Tube anode: Co

Generator tension [kV]: 40

Generator current [mA]: 30

Wavelength Alpha1 [Å]: 1.78896

Wavelength Alpha2 [Å]: 1.79285

Intensity ratio (alpha2/alpha1): 0.500

Divergence slit: 1/4°

Receiving slit: 6.2

Monochromator used: NO

Start angle [°2θ]: 20.010

End angle [°2θ]: 99.970

Step size [°2θ]: 0.020

Maximum intensity: 132.2500

Time per step [s]: 0.500

Type of scan: CONTINUOUS

Minimum peak tip width: 0.00

Maximum peak tip width: 1.00

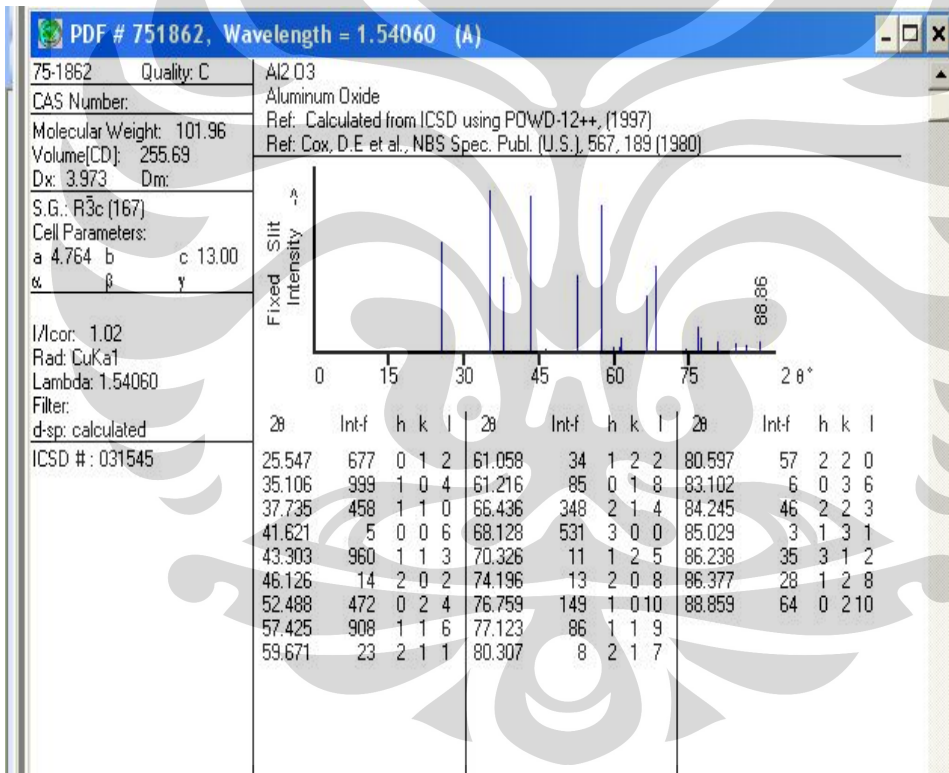
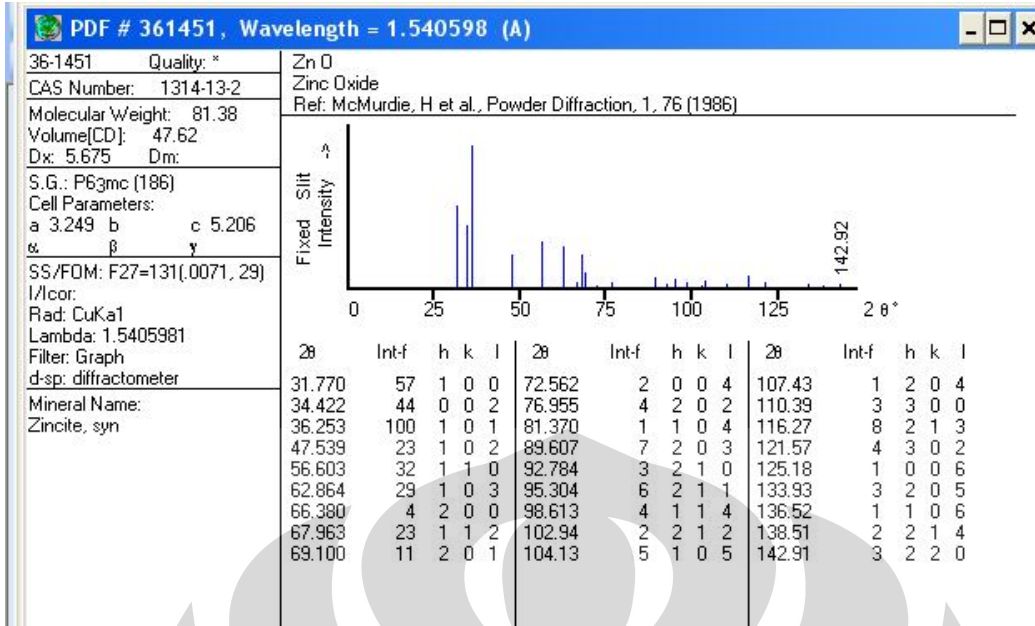
Peak base width: 2.00

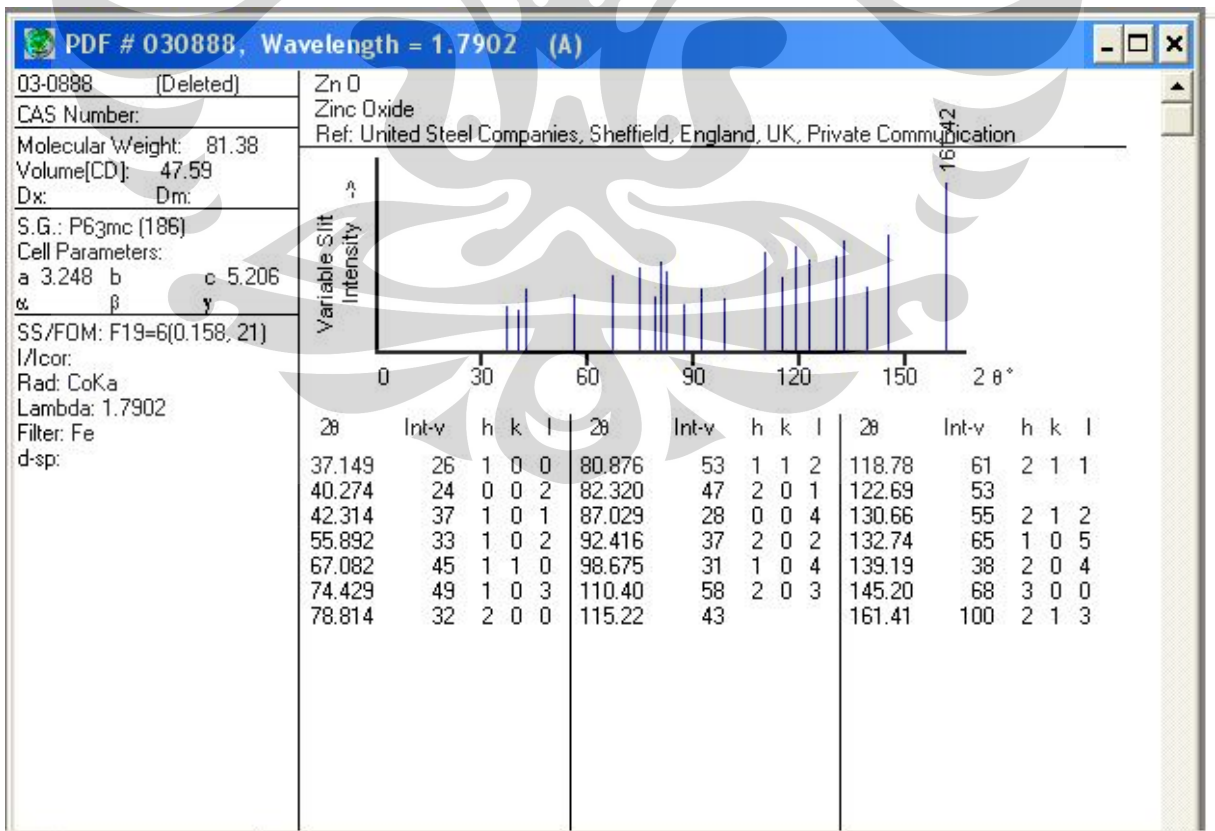
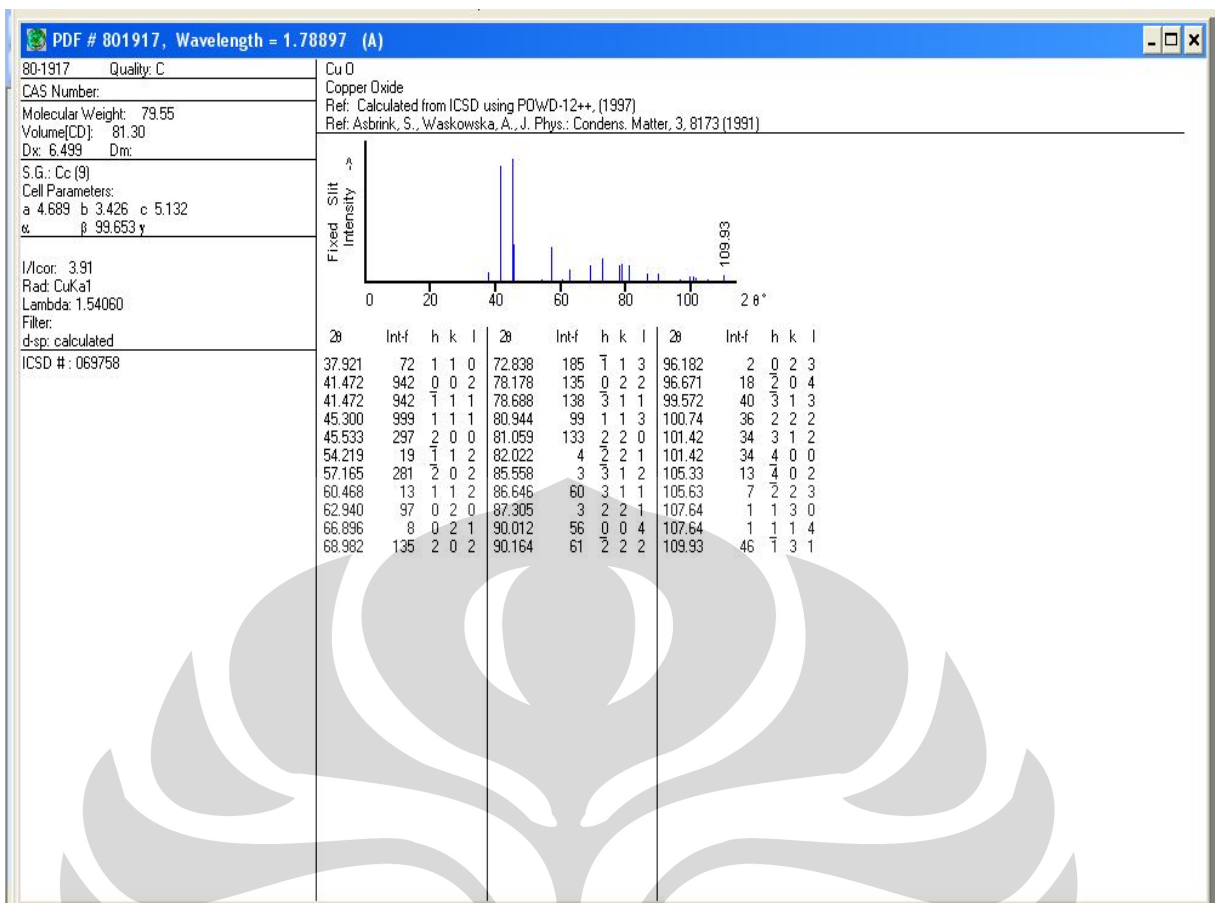
Minimum significance: 0.75

Number of peaks: 12

Angle [°2θ]	d-value α1 [Å]	d-value α2 [Å]	Peak width [°2θ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
23.850	4.3289	4.3383	0.240	19	64	14.6	1.25
30.595	3.3904	3.3977	0.090	114	45	88.6	1.11
32.095	3.2358	3.2428	0.640	14	41	10.9	1.41
36.595	2.8491	2.8553	0.800	45	45	33.9	3.66
41.030	2.5524	2.5579	0.400	132	64	100.0	2.15
42.260	2.4813	2.4867	0.160	86	59	65.4	0.90
44.900	2.3423	2.3474	0.200	119	50	89.8	0.84
56.925	1.8769	1.8809	0.960	13	34	9.8	1.87
58.580	1.8289	1.8329	0.280	21	26	16.0	1.56
68.510	1.5891	1.5926	0.480	8	27	6.4	0.85
72.465	1.5133	1.5166	0.480	12	29	9.3	0.84
78.320	1.4165	1.4195	0.640	10	32	7.7	0.80

DATABASE PEAK





PERHITUNGAN UKURAN KRISTAL:

$$L = \frac{K\lambda}{(\beta \cos\theta)}$$

dengan :

L = ukuran kristal (nm)

λ = panjang gelombang radiasi sinar X-Ray (Cu K α = 0.154118 nm)

K = 0.89

β = lebar dari setengah puncak gelombang tertinggi

θ = sudut pengukuran (sudut difraksi)

Didapatkan ukuran kristal dengan cara:

1. Nilai β dan nilai θ didapat dari data yang dihasilkan dari analisis XRD.
2. Nilai β yang berasal dari data masih dalam bentuk derajat ($^{\circ}$), selanjutnya diubah dalam bentuk radian, dengan cara:

$$\beta \text{ (rad)} = \frac{2 \times 3.14 \times \text{peak width}}{360^{\circ}}$$

3. Selanjutnya dimasukkan dalam rumus.

Perhitungan:

Katalis Ko-presipitasi Sedimentasi

Logam	K	λ	b ($^{\circ}$)	β (rad)	$^{\circ}2\theta$	θ	cos θ	L
CuO	0.9	0.15412	0.15	0.00262	45.15000	22.57500	0.923	57.39436
ZnO	0.9	0.15412	0.10	0.00175	36.83000	18.41500	0.950	83.64473

Katalis Sol-gel Impregnasi

Logam	K	λ	b ($^{\circ}$)	β (rad)	$^{\circ}2\theta$	θ	cos θ	L
CuO	0.9	0.15412	0.20	0.00349	44.9	22.45	0.924	42.99919
ZnO	0.9	0.15412	0.20	0.00349	36.595	18.2975	0.95	41.82237

Contoh Pengolahan Data Uji Aktivitas Katalis

P = 20 atm T = 220°C Katalis Cu-Zn/ γ -Al₂O₃ komposisi 33:33:33

Time	LAJU ALIR GAS				LAJU ALIR KOMPONEN UMPAN		FRAKSI MOL (%) UMPAN		LUAS AREA PRODUK GAS				FRAKSI MOL PRODUK GAS			
	UMPAN		PRODUK GAS		H2 (mol/min)	CO (mol/min)	H2	CO	GAS				H2	CO	CH3OH	DME
	l/min	mol/min	l/min	mol/min					H2	CO	Metanol	DME				
15	0.05	0.0247	0.046	0.02275763	0.01649104	0.00824552	0.6667	0.33333333	1493652	43802	5431	51046	0.5049	0.1134	0.1541	0.1639
30	0.05	0.0247	0.046	0.02275763	0.01649104	0.00824552	0.6667	0.33333333	1472967	47846	9597	50309	0.4388	0.1121	0.2461	0.146
45	0.05	0.0247	0.046	0.02275763	0.01649104	0.00824552	0.6667	0.33333333	1420627	58076	13930	48446	0.3751	0.1239	0.3295	0.1296
60	0.05	0.0247	0.046	0.02275763	0.01649104	0.00824552	0.6667	0.33333333	1397802	62538	12648	47634	0.3799	0.1371	0.3121	0.1329
75	0.05	0.0247	0.046	0.02275763	0.01649104	0.00824552	0.6667	0.33333333	1397802	62538	22164	47634	0.3061	0.114	0.4429	0.1077
90	0.05	0.0247	0.046	0.02275763	0.01649104	0.00824552	0.6667	0.33333333	1522276	38207	18457	52065	0.3661	0.0745	0.3779	0.1206

LAJU ALIR (mol/min) PRODUK GAS				BM CAMPURAN		KONVERSI (%)		SELEKTIVITAS DME	YIELD DME
H2	CO	Metanol	DME	UMPAN	PRODUK	CO	H2		
0.01149011	0.00258128	0.00350699	0.003729	10.667	16.654	68.695	30.325	51.533	35.401
0.00998542	0.00255208	0.00560117	0.003322	10.667	18.608	69.049	39.449	37.227	25.705
0.008537	0.0028196	0.00749926	0.00295	10.667	20.728	65.805	48.232	28.235	18.58
0.00864661	0.00311907	0.00710161	0.003026	10.667	20.699	62.173	47.568	29.876	18.575
0.00696694	0.0025936	0.01007844	0.00245	10.667	22.928	68.545	57.753	19.558	13.406
0.00833137	0.00169586	0.00859942	0.002744	10.667	20.457	79.433	49.479	24.192	19.216